

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Блохина Ирина Анатольевна

КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ TiB_2

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук
Специальность

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор **Иванов В. В.**

Красноярск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 Процессы синтеза и окисления порошков TiB_2 . Состояние вопроса	8
1.1 Диборид титана – функциональный компонент смачиваемых катодов в электролизе алюминия	8
1.2 Основные методы синтеза TiB_2	11
1.3 Карботермический синтез TiB_2 при пониженных температурах	17
1.3.1 Карботермическое восстановление оксидов TiO_2 и B_2O_3	22
1.3.1.1 Процессы взаимодействия диоксида титана с углеродом	22
1.3.1.2 Процессы взаимодействия борного ангидрида с углеродом	29
1.3.2 О механизме карботермического синтеза TiB_2	31
1.4 Основные сведения о процессах окисления диборида титана в кислородсодержащих средах	33
ГЛАВА 2 Методическая часть	45
2.1 Методические вопросы синтеза и окисления порошковых форм TiB_2	45
2.1.1 Экспериментальные методы, оборудование	46
2.1.2 Используемые реагенты и их характеристика	47
2.2 Методика термических экспериментов	50
2.3 Кинетический анализ ТМА-данных. Методы и методика проведения	51
2.3.1 Кинетический анализ в программном пакете Netzsch Thermokinetics	52
2.3.2 Метод Коатса-Редферна	55
2.4 Ошибки эксперимента	56

ГЛАВА 3 Результаты и их обсуждение. Синтез порошков TiV_2	57
3.1 Термические процессы синтеза.....	57
3.1.1 Динамический режим.....	58
3.1.2 Изотермический режим.....	60
3.2 Рентгенофазовый и микроскопический анализ продуктов.....	63
3.3 Кинетический анализ процесса синтеза TiV_2	69
3.3.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics.....	69
3.3.2 Расчеты по эксперту моделей ПО Netzsch Thermokinetics.....	72
3.4.3 Анализ по методу Коатса-Редферна.....	75
3.5 Макромеханизм синтеза TiV_2	77
ГЛАВА 4 Результаты и их обсуждение. Окисление порошков TiV_2	82
4.1 Термические процессы окисления порошков TiV_2	82
4.1.1 Окисление порошков TiV_2 в изотермических условиях.....	82
4.1.2 Окисление порошков TiV_2 в динамических условиях.....	90
4.2 Кинетический анализ результатов окислительных экспериментов.....	95
4.2.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics.....	95
4.2.2 Анализ по методу Коатса-Редферна.....	98
4.3 Макромеханизм процесса окисления порошков TiV_2	101
ГЛАВА 5 Результаты и обсуждение. Экспериментальная апробация условий синтеза TiV_2	106
ВЫВОДЫ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Товарный алюминий (до 25 млн. т/год) производится по технологии Эру-Холла электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенное сырье – глинозем Al_2O_3 , при температуре $940\div 970^\circ C$. Технология экологически опасна, а энергетически неэффективна и поэтому продолжают работы по ее совершенствованию. В современных промышленных алюминиевых электролизерах жидкий алюминий лежит толстым слоем на углеродном катоде-подине, не смачивая его. Это существенно снижает экономические показатели технологии и сильно сокращает срок службы дорогостоящего агрегата. Смачиваемый катод в виде функционального слоя или объемных изделий востребован на действующей технологии электролиза и необходим для перспективных экологически безопасных конструкций электролизеров – ванн с инертными электродами.

Диборид титана – признанный и пока единственный функциональный компонент смачиваемого катодного материала – тугоплавкое соединение, которое смачивается алюминием, но почти не растворяется в нем и во фторидном электролите. Технологии его получения энерго- и трудозатратны, что определяет высокую стоимость (более \$100/кг). Именно это, в первую очередь, сдерживает решение научно-технической задачи внедрения смачиваемого катода в промышленный электролиз. Не прекращаются попытки исследователей удешевить технологию синтеза, сделать диборид экономически приемлемым для использования в многотоннажных технических применениях.

Одним из возможных решений задачи может быть снижение температуры карботермического синтеза TiB_2 с $2100\div 2300K$ до $1500\div 1600K$. Требуется фундаментальное физико-химическое обоснование гетерофазных процессов синтеза микроразмерных порошков, включая исследования кинетики, механизма и влияния технологических параметров на выход продукта.

Другой проблемой практического применения порошков TiB_2 для катодов является возможность их окисления при температуре эксплуатации при контакте с окислительной средой. Высокой окислительной стойкостью обладает плотная керамика TiB_2 . Порошки или пористые порошковые композиты на основе TiB_2 не имеют высокой стойкости в кислород-содержащих атмосферах, что может приводить к окислительной деградации смачиваемых слоев или катодных изделий с потерей их функциональных свойств или разрушением. Хотя гетерофазные процессы окисления порошков TiB_2 в определенной мере изучены, их кинетические закономерности, особенно в отношении порошков конкретной предистории, имеют существенные особенности и представляют интерес в области температур, близких к рабочей температуре катода. Кроме того, понимание кинетики и механизма окислительных взаимодействий необходимо для анализа рассматриваемых процессов синтеза TiB_2 .

Исследование гетерофазных процессов окисления и карботермического синтеза TiB_2 при пониженных температурах проведено на основе методов термического анализа, дополненных рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Цель работы. Физико-химическое и экспериментальное обоснование энергосберегающего карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах на основе изучения кинетических закономерностей гетерофазных процессов их синтеза и окисления.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи:

- изучение термических процессов карботермического синтеза TiB_2 при температурах до 1670К;
- сравнительное изучение термических процессов окисления порошков TiB_2 различной предистории при температурах до 1470К;
- кинетический анализ процессов синтеза и окисления TiB_2 , формулировка

механизмов этих процессов;

- экспериментальная лабораторная апробация условий синтеза микроразмерных порошков TiB_2 .

Научная новизна. Физико-химически обоснован и экспериментально реализован способ карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах. Получены и систематизированы новые экспериментальные данные по синтезу и окислению указанных порошков. Проведен кинетический анализ, получены кинетические характеристики и выявлены особенности механизмов процессов синтеза и окисления, что расширяет имеющиеся представления, позволяет контролировать и сознательно управлять процессами синтеза порошковых форм TiB_2 .

Практическая значимость работы. Разработан энергосберегающий способ карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 и диборидсодержащей шихты TiB_2 -С для смачиваемых композитов, реализация которого повысит экономическую эффективность применения смачиваемого катода в электролитическом производстве алюминия. Получен патент РФ на способ получения порошка диборида титана для смачиваемого катода алюминиевого электролизера.

Физико-химические подходы и полученные экспериментальные результаты полезны для анализа соответствующих процессов на других материалах данного класса.

На защиту выносятся:

- методология и результаты карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах, а также порошковой диборидсодержащей шихты для материала смачиваемого катода;
- результаты кинетического анализа, макромеханизм процессов синтеза и окисления порошков диборида титана;
- параметры лабораторного процесса карботермического синтеза

порошкового продукта с выходом TiB_2 до 95%.

Личный вклад автора: Большинство экспериментальных исследований проведено лично автором или при его непосредственном участии на кафедре физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ. Автор участвовал в постановке задач и планировании экспериментов, а также обработке и обсуждении результатов, написании научных публикаций и докладов конференций.

Апробация работы и публикации: Результаты работы представлены на Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Ломоносов» (Москва, 2013), V Международном конгрессе «Цветные металлы» и XXXI Международной конференции «ИКСОБА» (Красноярск, 2013); на XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2013); Китайско-Российском форуме молодых ученых и симпозиуме «Современные материалы и технологии (Чиндао, 2014); 16 ежегодной конференции YUCOMAT 2014 (Герцег-Нови, 2014).

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в российских реферируемых журналах из списка ВАК и 6 тезисах трудов научных конференций, а также в 2 патентах на изобретение.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах печатного текста и содержит 38 рисунков и 8 таблиц.

ГЛАВА 1 Процессы синтеза и окисления порошков TiB_2 . Состояние вопроса

Сознательное управление синтезом сложных химических соединений и, в частности, порошков диборида титана, базируется на физико-химическом и технологическом понимании всей совокупности стадий этого гетерофазного процесса и опирается на оценку современного состояния вопроса. Данная глава рассматривает аспекты, необходимые для понимания и анализа результатов диссертационного исследования.

1.1 Диборид титана – функциональный компонент смачиваемых катодов в электролизе алюминия

Сплавы алюминия широко используются во многих отраслях народного хозяйства вследствие их малой плотности и относительно высокой прочности. Непрерывно растет мировое производство алюминия, достигая, в настоящее время объема порядка 25 млн. т/год [1,2]. Получают товарный алюминий электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенный глинозем Al_2O_3 , при температуре $940\div 970^\circ C$. Процесс реализуется в горизонтальных электролизерах с углеграфитовыми анодами, которые сгорают в выделяющемся на их поверхности кислороде, загрязняя атмосферу оксидами углерода и серы (CO_2 , CO , SO_2), фторуглеродами (CF_4 , C_2F_6), канцерогенными полиароматическими углеводородами (ПАУ). При этом к.п.д. электролизера не достигает и 50%. В то же время, углеграфитовый катод не смачивается жидким алюминием, который лежит слоем на подине, что также вызывает снижение выхода по току и существенное сокращение срока службы дорогостоящего электролизера. Исходя из этого понятно, что современная технология получения алюминия экологически весьма опасна, а энергетически

неэффективна [1,2].

Начиная примерно с 80-х годов прошлого столетия, во всех ведущих странах с развитой алюминиевой металлургической подотраслью, стоит задача создания эффективной, экологически чистой технологии электролиза алюминия на основе использования новых инертных анодных и смачиваемых алюминием катодных материалов. Однако, вследствие сложности и многогранности общей задачи, до промышленной реализации научные разработки еще довольно далеки.

Экономические преимущества новых технологий электролиза могут быть получены в случае совместного использования инертного (малорасходуемого) анода и смачиваемого катода, когда появляется возможность реализации ванн новых конструкций (дренированного типа или с вертикальными электродами) с достаточно малым МПР (межполюсное расстояние). Это позволяет улучшить показатель удельного расхода электроэнергии с 14-15 до 10-12 кВт ч/кг Al. Замена поверхности углеграфитовой подины на смачиваемую в действующих технологиях также весьма полезна и технологически, и экономически. К экономическим преимуществам технологий со смачиваемым катодом можно отнести повышение срока службы защищенной смачиваемым покрытием подины в результате снижения проникновения электролита и натрия, а также уменьшения эксплуатационных затрат.

Катодный материал должен удовлетворять ряду требований, а именно, быть стойким к расплавленному алюминию (и, желательно, – к электролиту), быть высокоэлектропроводным, достаточно прочным, хорошо смачиваться алюминиевым расплавом (т.е. иметь к нему высокую адгезию), а линейная скорость его износа не более 3-5 мм/год. Такой набор свойств может быть реализован только в композиционном материале, имеющем функциональную основу и фазовые добавки, выполняющие различные назначения [1,2].

Предложено большое количество смачиваемых алюминием материалов

для катодов электролизеров, включающих, как основной функциональный компонент, порошок бориды металла и реализуемых на практике в виде покрытий на углеграфитовой подложке, наклеиваемых на нее плиток, объемных изделий-компонентов катода [3-6]. Все предложенные материалы – композиты, в которых в качестве функциональной основы обычно выступает диборид титана (т.к. бориды других металлов дороже и менее стойки в контакте с жидким алюминием), обеспечивающий его смачиваемость расплавом алюминия, а связующее – обычно углеродное или алюмооксидное – связывание в прочное, пористое тело.

В настоящее время единственным эффективным огнеупорным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров является диборид титана TiB_2 – тугоплавкое, твердое, химически стойкое соединение, имеющее ряд технических применений и поэтому производимое в промышленном масштабе. Однако недостаточная термостойкость, затратность изготовления монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошкового диборида позволяют применять его только в составе композитов. Предложенные тонкие покрытия на основе TiB_2 быстро изнашиваются и поэтому неэффективны, а толстые покрытия или объемные изделия – экономически невыгодны даже при пониженном до 30-40% содержании диборида. Еще более низкое содержание не обеспечивает надежного смачивания композита алюминием. Частично эти недостатки устраняют применением неспекаемых гетерофазных порошковых композитов на основе TiB_2 с наполнителями, которые также должны быть стойкими к жидкому алюминию (как правило, различные формы углерода, а также корунд). Углеродное или алюмооксидное вяжущее в процессе термообработки при изготовлении катодных изделий скрепляет фазовые компоненты материала в монолитное твердое тело, образуя композит, смачиваемость которого алюминием достигается за счет определенного

объемного содержания TiB_2 [1,2,7].

Диборид титана в промышленных количествах производят, как правило, в виде дисперсных порошковых продуктов по сложным, энергоемким и трудоемким технологиям [1,2,8,9]. Поэтому с целью снижения стоимости промышленного продукта не прекращаются попытки исследователей упростить условия синтеза, сделать диборид экономически приемлемым для использования в многотоннажных промышленных применениях. Это направление исследований основывается на понимании термодинамических и кинетических аспектов физико-химических процессов синтеза диборида титана, влияния характера исходных компонентов, воздействия разного рода предварительной обработки и т.п.

1.2 Основные методы синтеза TiB_2

Для получения боридов металлов и диборида титана, в частности, может быть использовано большое количество методов, описанных в ряде монографий, а также публикациях и патентах [1-73]. Работы, посвященные этой теме и опубликованные до 90-х годов прошлого столетия, обобщены в книгах [8,9]. Данный раздел рассматривает литературные данные о наиболее технологически приемлемых методах синтеза TiB_2 в крупнотоннажном производстве, к которым, в той или иной мере, могут быть отнесены следующие:

- 1) синтез из порошков элементного состава (титана и бора)



- 2) карбидоборное восстановление оксида титана



- 3) боротермическое восстановление диоксида титана



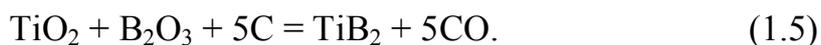
4) металлотермическое восстановление смеси оксидов металла и бора



5) осаждение из газовой фазы,

6) электролиз расплавленных сред (фторидно-оксидных и др. расплавов),

7) карботермическое восстановление (восстановление смеси оксидов металла и бора углеродом)



Каждый из перечисленных методов имеет недостатки, влияющие на эффективность их применения.

Прямой синтез из элементов по реакции (1.1) используют для синтеза TiB_2 с 30х гг прошлого столетия [8,9]. Синтез осуществляется из приготовленной смеси исходных порошков в вакуумной печи. Выбранный температурный режим влияет на длительность процесса: при относительно низкой температуре ($T=1473\text{K}$) синтез занимает нескольких суток, при высокой ($T=1773\div 1873\text{K}$) – несколько минут.

Метод получения TiB_2 прямым синтезом из металла и бора может быть также реализован в виде процесса СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Этот вариант, основан на использовании энергии экзотермического взаимодействия исходных реагентов и самопроизвольного распространения волны химической реакции. Как правило, из исходных порошков сначала готовят смесь, которую обрабатывают в энергонапряженной (например, планетарной) мельнице для «гомогенизации» смеси и для активирования поверхности частиц. Синтез происходит в режиме горения в узкой, светящейся зоне реакции, которая перемещается по прессованной смеси порошков со скоростью порядка 1-10 см/с от места локального инициирования реакции. Борид образуется в результате реакционной диффузии бора в металле при непосредственном взаимодействии элементов на границе раздела борид-металл. Чистота конечного продукта

определяется чистотой исходных компонентов. Но метод имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, исходные порошки дорогостоящи. Во-вторых, процесс характеризуется высокой температурой горения (адиабатическая температура горения смеси $Ti+2B$ составляет 3473К) и для ее снижения требуется введение в исходную смесь «разбавителя», в качестве которого может быть использован готовый борид или относительно нейтральные добавки, что в свою очередь удорожает процесс за счет очистки. Кроме того, в методе СВС трудно управлять дисперсностью и морфологией готового порошка, имеющего весьма неоднородную микроструктуру.

По сравнению с методом синтеза из элементов, более широкое применение нашли методы восстановления диоксида TiO_2 бором (боротермическое восстановление – БТС), карбидом бора (карбидоборное восстановление – КБТС), металлотермическое восстановление и карботермический синтез (КТС), который представляется наиболее перспективным из указанных.

Процесс получения боридов КБТС-методом (1.2) протекает в вакууме (порядка 1,33 Па) в печи с графитовыми или металлическим нагревателями, как правило, при температуре 1773÷2073К. Проведение КБТС-процесса в вакууме способствует полноте протекания реакции, а также предотвращению азотирования и окисления продуктов. Этот способ в деталях описан в работах [14,15], а также патентах [16-18]. Составление шихт требует использования карбида бора точного состава B_4C , что достигается отмывкой технического карбида бора от примеси свободного углерода по методике, описанной в сообщении [19].

Боротермическое восстановление протекает по суммарной реакции (1.3), в которой бор играет роль восстановителя и борлирующего агента [8]. Продуктом взаимодействия являются также оксиды бора, для удаления которых из реакционной смеси рекомендуется проводить процесс в вакууме (1,33-13,30 Па).

Есть данные, косвенно характеризующие механизм боротермического восстановления как более простой, по сравнению с многостадийным карбидоборным способом. Обычно диборид TiB_2 боротермическим способом получают при $T=1773K$. В частности, авторы работы [20] получали TiB_2 этим методом при $T=1273\div 1323K$.

Несмотря на относительную простоту, реализация методов боротермического и карбидоборного восстановления предполагает дополнительные переделы усложняющие технологию. В частности, необходимость дополнительной очистки исходного реагента – технического B_4C и отмывки шихты от остаточного B_2O_3 , что приводит к значительной потере бора. Кроме того, в обоих методах используются дорогостоящие прекурсоры. Поэтому, КБТС- и БТС-способы синтеза TiB_2 уступают КТС в экономичности.

Металлотермический метод получения боридов восстановлением металлом (алюминием, магнием, кальцием и кремнием [21,22]) основан на реакции (1.4). Продукты такого синтеза – многофазные композиции, включающие целевой борид, оксид металла-восстановителя, шлаки. Процесс боридообразования в этом методе проходит через ряд окислительно-восстановительных реакций, в которых исходные вещества участвуют в твердой фазе. Так как источником бора в этом методе служит борная кислота [21], технологический процесс получения боридов предусматривает стадию обезвоживания смеси оксидов металла и борной кислоты при медленном нагреве до $1073K$ с образованием, так называемой губки, которая растирается, просеивается и перемешивается с расчетным количеством магния. Далее смесь подвергается восстановлению при температурах, определяемых для каждого борида и находящихся обычно в пределах $1373\div 1673K$ [22]. Как правило, борид образуется при введении в шихту двойного избытка борной кислоты и некоторого избытка магния. Добавка в шихту оксида магния обеспечивает при

обезвоживании борной кислоты получение рыхлого спека – бората металла, который затем взаимодействует с оксидом титана с образованием борида.

Участие в реакции оксида B_2O_3 при очень высокой температуре синтеза вызывает сложности, не только связанные с необходимостью дальнейшей очистки продукта, но и с подавлением его испарения для сохранения стехиометрии. Установлено [29], что оптимальным температурным режимом синтеза TiB_2 является проведение процесса при 2173К в среде водорода или конверсионного газа из шихт с 30%-ным избытком B_2O_3 по сравнению с расчетным. Однако при температурах процесса $>1870K$ образующаяся стеклообразная масса кипит, интенсивно испаряется, подавляя процесс боридообразования. При использовании в эксперименте оксида бора (III), его количество должно превышать рассчитанное в соответствии со стехиометрией на 50%, однако не более чем на 10% от массы реакционной смеси.

Продукты восстановления содержат, кроме основного борида, соединения металла, очистка от которых возможна прокаливанием спеков в вакууме при $T=1873\div 1973K$, предварительно обработанных кислотами для удаления его растворимых субборатов. Этот этап значительно усложняет технологию получения целевого борида и снижает экономические показатели.

Наряду с методами прямого синтеза и восстановления оксидов, диборид титана получают также осаждением из газовой фазы. Однако эти методы приемлемы для получения TiB_2 в относительно небольших количествах в виде монокристаллов, покрытий, борных волокон и требуют сложного оборудования [21-27]. Синтез электролизом расплавленных сред – также достаточно специфичный способ, который можно применять лишь в ограниченном числе случаев.

Большую часть порошка диборида титана в промышленных объемах получают из диоксида титана и борного ангидрида карботермическим (или углетермическим) методом, т.е. карботермическим восстановлением смеси

оксидов металла и бора углеродом (КТС) по реакции (1.5).

Этот метод экономически целесообразен и реализуется с 1936 г. [29]. Несмотря на высокую температуру синтеза ($2100\div 2300\text{K}$), что во многом определяет и высокую стоимость готового порошкового продукта (порядка $\$100/\text{кг}$), данный метод наиболее перспективен с точки зрения его использования в многотоннажном производстве порошков и композиционных материалах смачиваемых катодов TiB_2/C для перспективных технологий в алюминиевой подотрасли. Относительно недорогие сырьевые компоненты, вариативность подбора их исходной формы и дисперсности, возможность применения дополнительных стадий предварительной обработки, обеспечивают его эффективность.

Кроме того, совокупность данных работ [29-73], посвященных исследованию КТС-синтеза, свидетельствует о возможности успешного получения микроразмерных порошков TiB_2 , при температурах ниже $2100\div 2300\text{K}$. Так, еще в одной из ранних методик реализации метода КТС, предложенной в 1967 г [30], отмечено, что реакция может быть осуществлена уже при температуре 1620K . Результаты более современных экспериментальных работ [31,32], указывают, что образование TiB_2 наблюдается при $T\approx 1573\text{K}$.

Поэтому, попытки упростить условия КТС-синтеза с целью снижения себестоимости продукта, уменьшения энергозатрат, за счет понижения температуры процесса, представляются обоснованными. Однако в этом направлении имеется множество нерешенных проблем, как фундаментального, так и прикладного характера. Рассмотрим имеющуюся в литературе информацию по данному вопросу.

1.3 Карботермический синтез TiB_2 при пониженных температурах

Термодинамические расчеты КТС-синтеза TiB_2 реакции (1.5) в зависимости от парциального давления CO и температуры в интервале 1000-2000К, проведенные в недавнее время авторами работ [37], свидетельствуют о возможности его получения в относительно мягких температурных условиях. С По данным [32] реакция (1.5) термодинамически разрешена при $T > 1588K$ и сильно эндотермична ($\Delta H = +1250$ кДж). Величина энергии Гиббса, определяемая термодинамическим уравнением для реакции (1.5) [37]

$$\Delta G_T = 1338630 - 860,29T + 5RT \ln(P_{CO}/P), \text{ Дж/моль}$$

позволяет предсказать возможность протекания синтеза диборида в зависимости от параметров. Температурная зависимость $\Delta G_T, T$, соответствующая уравнению (1.5) при различных значениях P_{CO} представлена на рис. 1.1 в виде семейства кривых. Из диаграммы рис. 1.1 следует, что значение энергии Гиббса снижается при понижении давления монооксида углерода в системе и повышении температуры.

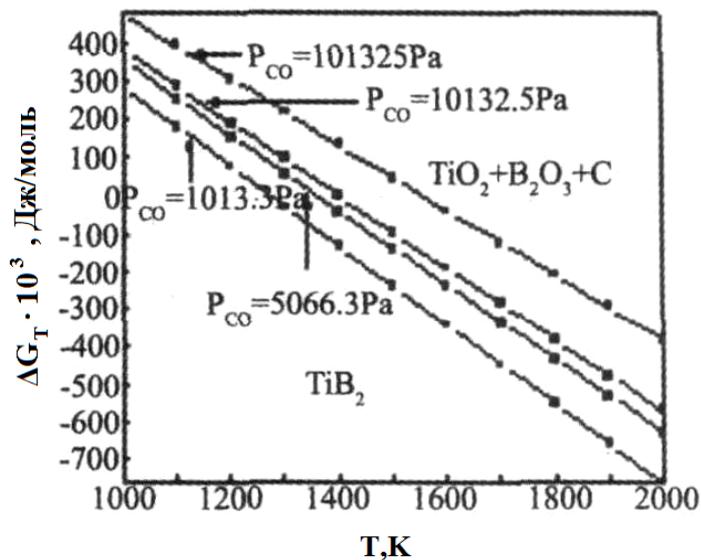


Рисунок 1.1 Температурная зависимость энергии Гиббса для КТС-реакции синтеза диборида титана (1.5) [37]

Температура перехода величины ΔG_T в отрицательные значения, где реакция становится термодинамически возможной, составляет около 300К, если давление P_{CO} понизить от 1 до 0,01 атм. Энергия Гиббса принимает отрицательные значения при относительно низких температурах 1400÷1600К. Это открывает и термодинамически обосновывает принципиальную возможность карботермического синтеза TiB_2 при пониженных температурах.

В связи с этим, есть ряд работ, включая патенты, посвященные исследованию и практической реализации КТС-синтеза TiB_2 в более мягких, по сравнению с принятыми, температурных условиях, с использованием различных вариаций подготовки прекурсоров. Экспериментальные данные этих работ свидетельствуют, что при определенных условиях, в частности, специальной подготовке исходных реагентов, принципиально возможно обеспечить приемлемую скорость синтеза при существенном снижении температуры (на 400÷600°).

Например, в работе [33] предложен синтез диборида из порошков TiO_2 , B_2O_3 и С, смешанных в соотношении 1:2:5 в планетарной мельнице в течение 2 ч. Далее смесь сушат, гранулируют и отжигают при $T=773K$ в течение часа, а затем проводят основную стадию синтеза при 1773К в течение 20 мин. Для избавления от излишков оксида бора полученный материал перемешивают в течение 12 ч с добавкой метанола. Средний размер частиц TiB_2 составляет 80 нм. Недостатками этого метода являются, как технологическая сложность процесса, так и слишком мелкий, для рассматриваемого применения, размер частиц продукта.

В работе [32] предлагается осуществлять процесс с мелкодисперсными тщательно перемешанными исходными порошковыми компонентами TiO_2 (0,2-0,3 мкм), B_2O_3 (<50 мкм) и графитом (<10 мкм), смесь из которых длительное время (до 100 ч) обрабатывают в мельнице. Способ позволяет получать диборид титана при температуре 1473К с выходом целевого продукта около 90% и

приемлемым размером частиц порядка 1 мкм.

Однако важным недостатком такого процесса является длительное время помола, а также возможное загрязнение продукта за счет «намола» вещества корпуса мельницы и мелющих тел.

Известно также другое техническое решение [38], где предложено диоксид титана заменить фосфатом титана. Это позволило существенно понизить температуру синтеза и, следовательно, повысить экономическую привлекательность решения: диборид титана был получен из смеси, содержащей фосфат титана, борный ангидрид и уголь, при $1373\div 1873\text{K}$. Но этот способ не может быть принят для решения данной проблемы, так как присутствие примеси фосфора даже в малых количествах, как известно, недопустимо с точки зрения использования материала в электролизной ванне, приводящее к понижению выхода по току.

Известно применение борной кислоты вместо борного ангидрида, в качестве источника бора в карботермическом синтезе TiB_2 [31]. Авторы готовили смесь из порошков TiO_2 , H_3BO_3 и С при соотношении компонентов $\text{TiO}_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}=1:2,4:5$, что значительно выше стехиометрического содержания. Нагревали в течение 1 ч при температуре $1273\div 1873\text{K}$, реакция протекала на 100% при $T=1773\text{K}$. В зависимости от времени термообработки возможно получить размер частиц продукта от 1-5 до 20-50 мкм. Существенным недостатком такого процесса являются большие избыточные количества борной кислоты и углерода, от которых в дальнейшем необходима очистка. Температура, обеспечивающая высокий выход продукта, также достаточно велика.

В работе [39] разработан следующий способ: смесь водной суспензии промышленного полупродукта – диоксида титана гидрата, углерода в виде сажи и борного ангидрида или борной кислоты, тщательно перемешивали в мельнице, просушивали и далее прокаливали в течение 1-3 ч при температуре,

взятой из интервала 1623÷2023К. Так, термообработка при 1773К в течение 1,5 ч дает продукт – диборид титана в виде неагрегированного порошка. В работе используются дешевые компоненты, получают порошок, не требующий дальнейшего размола с размерами частиц в подходящем диапазоне 1-15 мкм. Однако эффективная температура основной энергоемкой стадии обжига остается довольно высокой – порядка 1773К, что снижает технологические и экономические показатели процесса получения целевого продукта. Кроме того, суспензия диоксида титана гидрата производится, как правило, из сульфатных растворов и поэтому содержит до 10% серной кислоты, что может привести к образованию серосодержащих примесей в конечном продукте и потребовать введения стадии дополнительной очистки.

Применение золь-гель процессов и органических прекурсоров может быть достаточно эффективным с точки зрения получения высокодисперсных порошков TiB_2 . Пример формирования титан- и углеродсодержащих гидрогелей для проведения реакций карботермического восстановления, приведен в работе [34]. Использование металлоорганических соединений, имеющих структуру $Ti-O-CH_2-CH_2-O-Ti$, позволяет снижать температуры синтеза диборида до 1773К, так как такие формы, имеют повышенную активность в твердофазных реакциях. Авторы [40] получали карботермическим восстановлением смеси прекурсоров порошки TiB_2 гексагональной формы при температуре 1573К в течение 2 ч, с применением золь-гель технологии. Пластинчатые частицы диборида имели размер около 2 мкм в поперечнике при толщине 200 нм. Однако с точки зрения получения продукта TiB_2 в промышленных масштабах, реализация метода вряд ли перспективна.

Авторы [35] описывают влияние длительной механической обработки на восстановление ильменита и рутила. Результаты работы показали, что применение механоактивации в качестве подготовительного этапа перед обжигом позволяет снизить температуру последнего. Так, температура

восстановления диоксида до Ti_2O_3 при термообработке без помола происходит при $T=1273K$, а с помолом длительностью 100 ч – на 300K ниже. Та же самая тенденция наблюдается и в отношении синтеза диборида.

Таким образом, термодинамические и экспериментальные данные рассмотренных работ свидетельствуют, что при определенных условиях, в частности, специальной подготовке исходных реагентов, принципиально возможно обеспечить приемлемую скорость КТС-синтеза при существенном снижении температуры (на 800°). Однако здесь проявляется другая проблема: получаемые порошки имеют весьма высокую дисперсность – как правило, в нанодисперсной области. Такие порошки неработоспособны в композитах для смачиваемых катодов, в частности, вследствие высокой склонности к окислению. С этой точки зрения, необходимо ставить задачу разработки синтеза **микроразмерных порошков**.

Особенно важными в этой связи представляются вопросы физико-химического механизма гетерогенного карботермического процесса синтеза TiB_2 , которые являются научной базой для сознательного управления этим процессом путем варьирования внешними условиями, особенностями сырья, использованием различных видов его предварительной обработки. В научной литературе, посвященной исследованию КТС, нет единой схемы механизма процесса, и в целом работы посвящены изучению отдельных составляющих, таких как зависимость выхода конечного продукта от условий синтеза, изучение взаимодействия отдельных компонентов с реакционной газовой средой, кристаллографические особенности промежуточных фаз и продукта. Только направленные, осознанные изменения механизма термодинамически разрешенного химического синтеза предоставляют возможность влиять на технологические условия его проведения, оптимизировать параметры с целью снижения температуры синтеза и достижения желаемой морфологии и дисперсности, выхода целевого продукта.

1.3.1 Карботермическое восстановление оксидов TiO_2 и B_2O_3

В настоящее время еще слабо изучены кинетика и механизм физико-химического взаимодействия, реализуемого в КТС-методе. Однако очевидно, что этот сложный гетерофазный процесс включает реакции карботермического восстановления оксидных прекурсоров TiO_2 и B_2O_3 и образования соответствующих карбидов. В свою очередь, данные о термодинамике, кинетике и механизмах этих процессов весьма полезны при рассмотрении карботермического синтеза TiB_2 .

1.3.1.1 Процессы взаимодействия диоксида титана с углеродом

Реакция карботермического восстановления диоксида титана

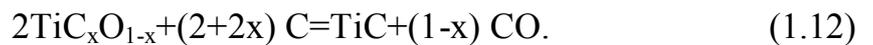
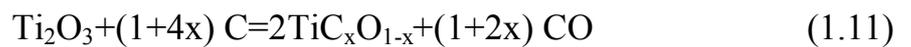
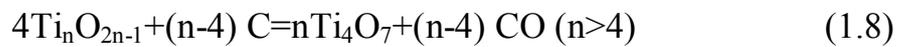
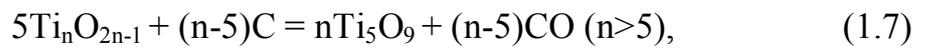


используется в промышленности для синтеза карбида титана. Поэтому с технологической точки зрения процесс образования TiC из TiO_2 и твердых углеродных материалов, а также факторы, влияющие на состав продукта, в определенной мере изучены и изложены, например, в монографии [36]. Однако вплоть до настоящего времени появляется большое количество публикаций, посвященных исследованию фундаментальных физико-химических проблем карботермического восстановления TiO_2 [29-73].

В работах, посвященных синтезу TiB_2 карботермическим восстановлением, а также получению оксикарбидов и карбида титана, отмечено, что на первом этапе синтеза имеет место образование ряда оксидов Магнели с общей формулы Ti_nO_{2n-1} с последовательным снижением степени окисления металла и величины n при возрастании температуры и/или длительности эксперимента [31,32,37,41-52]. Последовательность превращений $TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$) $\rightarrow Ti$ в системе $Ti-B-O-C$ начинается ниже $1173 \div 1273K$

[31,32,46] и продолжается вплоть до 1670К [45,52]. В этом же температурном диапазоне имеет место фазовый переход модификаций анатаз → рутил (1198÷1303К, принятая $T_{\text{перех.}}=1223\text{К}$) [52]. Наиболее часто определяемыми оксидами являются Ti_2O_3 и Ti_3O_5 , реже Ti_6O_{11} , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , TiO [31,32,41-53].

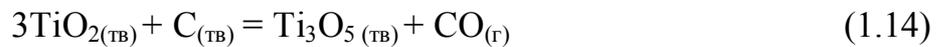
Пошаговое восстановление диоксида титана углеродом $\text{TiO}_{2-x} \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$) $\rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{TiC}_{1-x}\text{O}_x \rightarrow \text{TiC}$, с использованием общей записи уравнений приведенных в работах [41,42] можно представить следующей последовательностью реакций



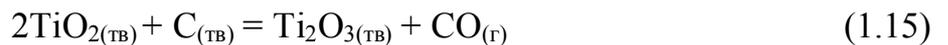
Авторами [37] проведен термодинамический анализ системы $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3\text{-C}$, проанализирована последовательность образования оксидов титана по схеме $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$, а также получены термодинамические уравнения преобразования рутила в процессе последовательного восстановления углеродом:



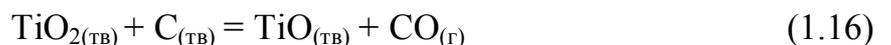
$$\Delta G_{\text{T}} = 267503 - 196,88\text{T} + \text{RTln}(\text{P}_{\text{CO}}/\text{P}), \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta G_{\text{T}} = 264554 - 191,17\text{T} + \text{RTln}(\text{P}_{\text{CO}}/\text{P}), \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta G_{\text{T}} = 258111 - 180,00\text{T} + \text{RTln}(\text{P}_{\text{CO}}/\text{P}), \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta G_{\text{T}} = 314595 - 192,95\text{T} + \text{RTln}(\text{P}_{\text{CO}}/\text{P}), \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta G_T = 723665 - 360,75T + RT \ln(P_{CO}/P), \text{ Дж/моль},$$

а также для реакции (1.6)

$$\Delta G_T = 539569 - 349,13T + RT \ln(P_{CO}/P), \text{ Дж/моль}$$

На рис. 1.2 представлена температурная зависимость $\Delta G_{T,T}$ в виде семейства кривых, соответствующих уравнениям (1.6,1.13-1.17), при величине отношения $P_{CO}/P=1$ [37,44].

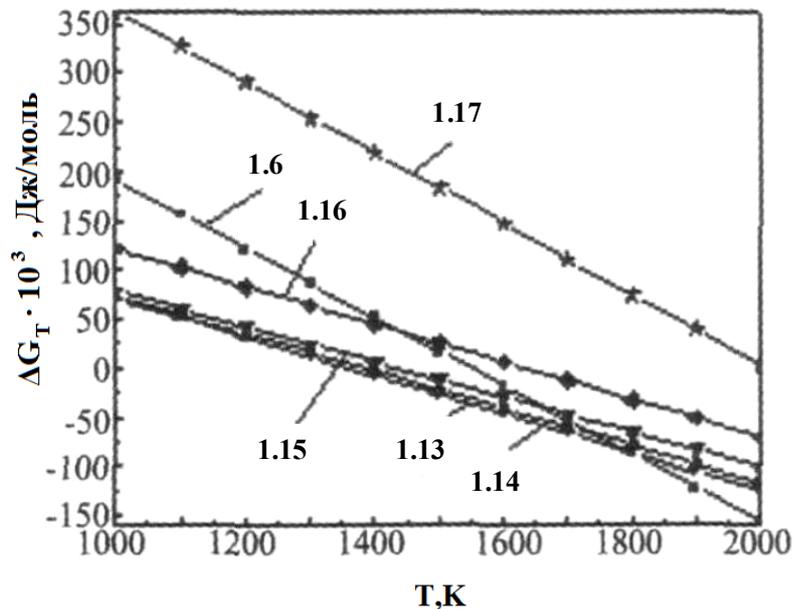


Рисунок 1.2 Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакций карботермического восстановления рутила (1.6,1.13-1.17) [37]

Как видно, при этих условиях реакции (1.6,1.13-1.17) становятся термодинамически разрешенными при температуре около 1400К, (1.15) – около 1650К, (1.6) – около 1550К и (1.17) – около 2000К. С ростом содержания CO в газовой фазе равновесие реакций восстановления смещается в сторону образования исходных веществ. Понижение относительного давления CO в системе приводит к смещению зависимостей в сторону более отрицательных энергий Гиббса.

То есть, присутствие в системе того или иного субоксида зависит от

парциального давления СО, что демонстрируют диаграммы, приведенные в работах [43] и [47] (рис. 1.3).

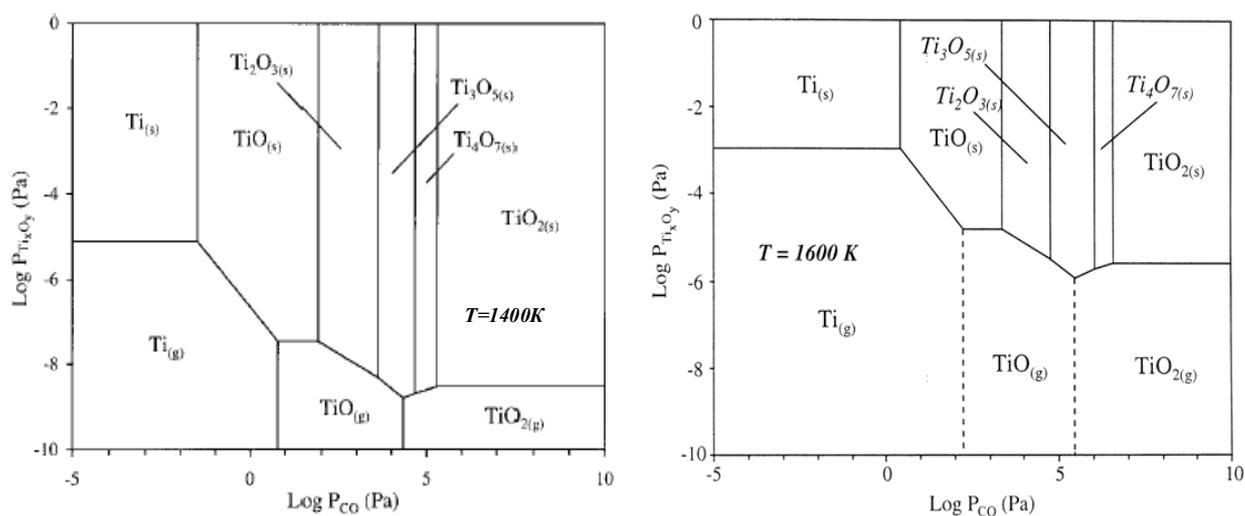


Рисунок 1.3 Диаграммы летучести в системе Ti-O при температурах 1400K [43] и 1600K [47] от парциального давления СО

Инициация реакции взаимодействия TiO₂ и С (1.6) по своей сути, является топахимической [46,47]. Наиболее ранние работы, посвященные ее исследованию, опубликованы в 1934 г [54]. Взаимодействие TiO₂ и С представляет собой сложный процесс, состоящий из трех основных стадий [43,47-49,52,54-58]. Содержание СО в реакционной системе играет одну из определяющих ролей, а пара СО/СО₂ служит переносчиком вещества [31,32,46-49,51,52,54-56,59]. В работе [47] изучали механизм карботермического восстановления TiO₂ активированным углем, графитом и сажей. Авторы предположили возможность протекания процесса по трем независимым направлениям:

- 1) восстановление оксида металла угарным газом с последующей регенерацией СО из СО₂ и С_{тв};
- 2) формирование промежуточных газообразных оксидов, либо продуктов

твёрдофазной реакции в газовой фазе, благодаря реакции с СО;

3) твёрдофазная реакция между оксидом металла и углеродом, где СО является продуктом реакции.

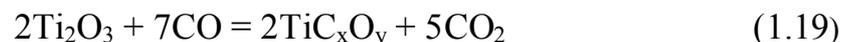
В ходе экспериментального исследования карботермического восстановления, которое сводится к уравнению (1.6), авторы [49] считают, что процесс состоит из трех этапов.

На первом этапе СО, образующийся в начале твёрдофазной реакции между оксидом металла и углеродом или за счет разрушения кислородсодержащих функциональных групп, выступает как восстановитель, в результате чего образуются оксиды Ti_nO_{2n-1} . В результате реакции образуется Ti_3O_5 или Ti_2O_3 [59].

Восстановление TiO_2 в температурном интервале 1200÷1700К протекает без заметного участия газовой фазы при непосредственной диффузии углерода в решетку оксида TiO с развитой дефектностью по достижении насыщения наружных слоев Ti_2O_3 атомами титана. Известно [60], что при восстановлении оксидов элементов IVB группы в температурном диапазоне 563÷1573К восстановителем также может выступать и углерод в аморфном виде. Поэтому, адсорбированный монооксид углерода может разрушаться на составные части или диспропорционировать на CO_2 и C с последующим заполнением дефектов решетки анионами кислорода и углерода [55]. Кинетика восстановления Ti_2O_3 значительно медленнее, чем TiO_2 , скорость восстановления которого с ростом разрежения увеличивается, в то время как Ti_2O_3 уменьшается [52]. Известно [32], что при $T < 1370K$ энергия активации процесса восстановления рутила углеродом до субоксидов Магнели достаточно высока и варьируется в пределах 380-971 кДж/моль. Образование же относительно устойчивого Ti_3O_5 по реакции (1.14), характеризуется снижением значением эффективной энергии активации ($E_{A(эф.)}$) до 416 кДж/моль [58]. При $T > 1370K$ последующее восстановление Ti_2O_3 углеродом подразумевает присутствие как адсорбционных, так и диффузионных

процессов, в результате которых Ti_2O_3 оказывается «закованным в панцирь» из оксикарбида, представляющего собой твердый раствор TiC в TiO [51,56].

Формирование оксикарбидов по реакциям



контролируется диффузией и снижением энергии активации реакций до ≈ 250 кДж/моль, что также близко к значениям E_A диффузии кислорода в рутиле.

Тот факт, что последняя стадия образования карбида титана проходит через формирование серии твердых растворов $TiC-TiO$ переменного состава, записываемых обычно как TiC_xO_y , отмечается еще в работах 1952 г [54,64], дальнейший процесс восстановления которого возможен при наличии диффузии кислорода и/или углерода через TiC_xO_y , что затруднительно из-за его плотной упаковки.

Известно, что карбид и монооксид титана имеют близкие параметры решетки и образуют твердые растворы переменного состава TiC_xO_y , включая $TiC_{0,5}O_{0,5}$ (Ti_2OC). Они неоднократно изучались в работах по карботермическому восстановлению TiO_2 и синтезу TiC [42-46,52,55,58]. На основе измерений параметров решетки продукта TiC_xO_y авторы [44,46] заключили, что до величины степени превращения (α) около 0,7 образуется Ti_2OC , который далее обогащается углеродом. Однако авторы [45] считают сомнительной возможность достаточно точного определения химического состава этой фазы только по параметрам решетки. Тем не менее, можно считать установленным, что величины x, y зависят от температуры термообработки смеси TiO_2-C и степени превращения суммарной реакции (1.6).

В реакции (1.6) при постепенной замене атомов кислорода на атомы углерода энергия межатомной связи $Ti-O$ в решетке $Ti-O-C$ увеличивается. Поэтому в интервале температур $1200 \div 3070^\circ C$ равновесное давление P_{CO} падает с ростом значений "x" в оксикарбиде TiC_xO_y [36].

Образование оксикарбидов TiC_xO_y кубической модификации из Ti_3O_5 (моноклинная сингония) [46] или Ti_2O_3 , за счет регенерации CO конверсией CO_2 на поверхности $C_{ТВ}$, и представляет собой второй этап реакции (1.6) [48].

Согласно авторам [60], оксиды TiO_2 , Ti_2O_3 и TiO наиболее интенсивно взаимодействуют с углеродом в атмосфере CO и значительно медленнее – в вакууме и гелии.

Причем, при избытке углерода оксикарбид образуется из Ti_3O_5 , а при недостатке – из Ti_2O_3 . Более поздние работы подтвердили последовательность карботермического превращения $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiC_xO_y$ [61]. При температурах 1523К и выше в реакционной смеси остается только фаза TiC_xO_y [45]. Лимитирование процесса образования оксикарбида титана связано с образованием монооксида углерода из продуктов реакций, который постепенно диспропорционирует по обратной реакции Будуара-Белла [50,51,64]



Образующийся углерод встраивается в междоузлия кристаллической решетки оксида титана. Скорости потери кислорода и встраивания C не равны, на этом этапе оксикарбид титана имеет квазистехиометричный состав.

Завершающим, третьим этапом формирования TiC является полная замена кислорода углеродом в TiC_xO_y ; в процессе насыщения углеродом формируется кристаллическая решетка TiC [48]. С использованием зерен различных размеров, доказано, что лимитирование процесса происходит на поверхности углерода. В итоге оксикарбид переходит в карбид титана в ходе медленного диффузионного процесса по реакции [49]



Так как параметры ячейки TiC и TiO практически одинаковы [50], это приводит к образованию TiC_xO_{1-x} в виде твердого раствора [51,56]. Оксикарбид титана TiC_xO_y содержит большое количество вакансий, как в металлической, так и в неметаллической подрешетках [51], что обусловлено особенностями

исходных фаз TiC_x и TiO_y : TiC_x содержит вакансии в неметаллической подрешетке, а TiO_y – в обеих подрешетках. Это характеризует процесс образования TiC как двусторонний и, имеющий место уже при незначительных количествах TiC_xO_{1-x} .

Важную роль с точки зрения условий синтеза и дисперсности продукта играют исходные материалы – C и TiO_2 . При использовании высокодисперсного TiO_2 снижается температура синтеза. Таким образом, факторами, с помощью которых можно управлять карботермическим процессом синтеза (химическим составом продукта, его дисперсностью, температурой процесса), являются: (1) свойства исходных компонентов (дисперсность, морфология, метод получения); (2) однородность, качество смешения исходных компонентов; (3) парциальное давление монооксида углерода в системе [36].

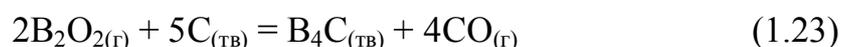
1.3.1.2 Процессы взаимодействия борного ангидрида с углеродом

Процессы карботермического восстановления борного ангидрида представлены в литературе в значительно меньшем объеме. Борный ангидрид при повышенных температурах в системе B_2O_3 -C продуцирует газообразные оксиды B_2O_2 , B_2O_3 и BO [34,35,47,59,63], которые улетучиваются из реакционной системы при $T=1400K$ [61]. В присутствии даже следовых количеств влаги газовая фаза пополняется за счет летучести стабильного при высоких температурах HBO_2 [64].

При $T=1273K$ [31,65] жидкий B_2O_3 реагирует с углеродом, что приводит к образованию газообразного B_2O_2 по реакции



Дальнейшее взаимодействие B_2O_2 и B_2O_3 с углеродом при $T>1570K$ приводит к образованию карбида бора по реакциям [50,63,64]





который был обнаружен в следовых количествах при синтезе диборида титана карботермическим синтезом [68].

В литературе, касающейся синтеза карбида бора карботермическим восстановлением B_2O_3 , приводятся температуры синтеза $T > 1573\text{K}$ [31,32,68,69]. В промышленности же карбид бора получают при $T \approx 2273\text{K}$ [58]. Однако как видно из рис. 1.4, существование B_4C в системе $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$, возможно при низких давлениях CO .

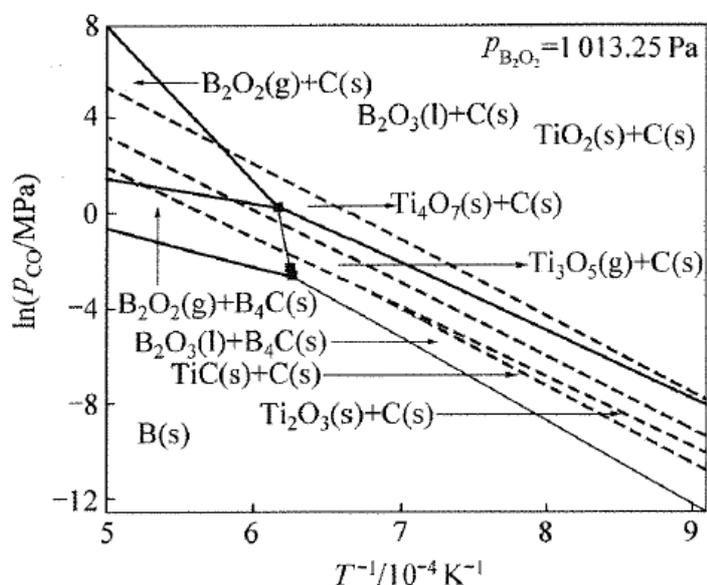
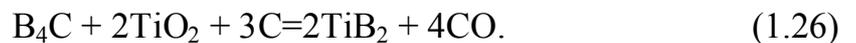
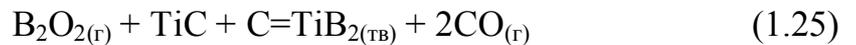


Рисунок 1.4 Диаграмма стабильности реакций в системе $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ [44]

Вопрос формирования карбида бора в ходе карботермического синтеза, а также его влияния на механизм синтеза TiB_2 крайне мало изучен. Известно, что образование карбида бора характеризуется широким диапазоном значений активационного барьера 300-820 кДж/моль [19], а инициация реакций (1.22-1.24) происходит на поверхности частиц углерода и в значительной степени зависит от давления угарного газа и распределения компонентов в системе [65].

1.3.2 О механизме карботермического синтеза TiB_2

В настоящее время весьма немного известно о механизме карботермического синтеза TiB_2 , в особенности, при пониженных температурах. В частности, однозначно неизвестно [31], происходит ли образование диборида титана при непосредственном взаимодействии карбида титана с газообразным B_2O_2 , или же B_2O_2 сначала взаимодействует с углеродом с образованием B_4C соответствии с уравнениями (1.23,1.24), а уже затем с TiO_2 по реакциям:



Авторы [37] полагают, что синтез диборида протекает при совместном участии оксикарбидов TiC_xO_y и карбида B_4C , который связывает углерод и тем самым поддерживает его необходимое количество для формирования оксикарбидов Ti_xCO_y [70].

Учитывая высокие температуры синтеза TiC и B_4C , а также основываясь на расчетах ΔG_T для реакции (1.6) и (1.24) [37]

$$\Delta G_T = 539569 - 349,13T + RT \ln(P_{CO}/P), \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_T = 1806060 - 1029,45T + RT \ln(P_{CO}/P), \text{ Дж/моль},$$

и результатах, представленных в работе [31], образование карбида титана представляется более предпочтительным, чем образование карбида бора в температурном диапазоне 1270÷1870К.

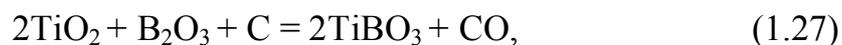
Известно, что TiC получают при $T \approx 2273K$ [36], поэтому, по-видимому, при температурах меньше 2273К образованию TiB_2 , предшествует формирование оксикарбидов титана. При достижении температуры карбидизации наблюдается максимальное насыщение TiC углеродом, но при дальнейшей выдержке происходит разуглероживание. Содержание связанного углерода в TiC может уменьшаться и вследствие низкой теплопроводности

шихты и брикетов, что приводит к разнице температуры наружных и внутренних частей загрузки. Наружные слои уже достигают максимального насыщения углеродом, в то время как карбидизация внутренних слоев еще не закончена. Когда насыщение внутренних слоев достигает максимума, в наружных слоях уже развивается разуглероживание [36].

Анализ данных ряда работ свидетельствует о присутствии в реагирующей системе слабоизученного вещества – бората титана ($TiVO_3$), который, по-видимому, играет важную роль в суммарном химическом механизме процесса синтеза TiB_2 . Авторами [72] сообщается одновременное присутствие в системе $TiVO_3$, TiO_2 , В и С выше $T=1373K$ и $TiVO_3$, TiC и TiB_2 выше $T=1473K-1573K$. Образование TiB_2 наблюдалось уже при $T=1423K$.

В работе [32] наблюдали значительное количество фазы бората титана при синтезе TiB_2 в интервале $T=970\div 1373K$, содержание которого зависит от длительности механоактивации исходной порошковой смеси. Так, при длительности помола 10 ч $TiVO_3$ образуется при $T=1273K$, при помоле в течение 100 ч – уже при $T=1073K$.

Последовательность реакций синтеза диборида титана с учетом образования промежуточного бората, предложены авторами [13] в следующем виде



Соотношение продуктов этих реакций зависит от диффузионной активности атомов В и С, а также исходной стехиометрии. То есть, при выполнении этой схемы продукт содержал бы одинаковое мольное количество диборида и карбида, чего не наблюдается в действительности. По-видимому, каждая из этих реакций в той или иной мере имеет место, но общий процесс синтеза не ограничивается только ими. Что касается макрокинетических аспектов карботермического синтеза TiB_2 , то эти вопросы в литературе

подробно не рассматривались.

В целом, суммируя сказанное, очередность формирования промежуточных продуктов представляет основной интерес с фундаментальной точки зрения. Ряд промежуточных продуктов (например, борат $TiBO_3$, оксиды титана промежуточных степеней окисления, оксикарбиды Ti), фиксируемых в процессе синтеза в различных температурных интервалах, по-видимому, проявляются и в других аналогичных гетерофазных превращениях с участием TiB_2 , в частности, в процессах окисления, что объединяет эти процессы, а их совместное рассмотрение способствует углублению понимания их механизмов.

1.4 Основные сведения о процессах окисления диборида титана в кислородсодержащих средах

Использование TiB_2 при повышенных температурах вызывает его взаимодействие с окислительной атмосферой, содержащей O_2 и CO_2 . В результате образуется ряд химических соединений, участвующих также и в процессах синтеза диборида (оксиды титана и бора, борат титана, оксиды углерода). Поэтому процессы окисления TiB_2 в газовой среде и его карботермического синтеза не только относятся к одному типу гетерофазных топохимических превращений и описываются общими кинетическими уравнениями, но и могут иметь одинаковые отдельные стадии своих механизмов. С этой точки зрения, параллельное исследование кинетики синтеза и окисления дает дополнительные возможности при анализе обоих процессов.

Вследствие обширной области практического применения материалов на основе диборида титана, вопрос их взаимодействия с воздушной атмосферой имеет самостоятельное значение и многократно исследовался. Некоторые сведения об окислении диборида титана при нагревании в воздухе можно найти в справочной и монографической литературе [8,9,74-76], где отражены

результаты ранних работ, а также в ряде более поздних исследований [77-88], выполненных на порошке [77,80,81], монолитном материале [76,77,79,83,84], в составе разного рода композитов [79,84,86-90].

Учитывая, что кинетика окисления существенно зависит от предыстории порошкового или компактного материала, его дисперсности, морфологии, содержания примесей и др., опубликованные результаты часто противоречивы и характеризуют поведение конкретных исследуемых образцов. Поэтому следует признать, что термическое поведение порошков TiB_2 в указанных условиях исследовано недостаточно, оно важно с точки зрения практического применения материалов при повышенных температурах и исследуются в данной работе, как в отношении анализа опубликованных данных, так и полученных результатов по используемым порошкам конкретного происхождения.

Считается, что TiB_2 характеризуется высокой устойчивостью в окислительной среде, содержащей кислород. При окислении образуется оксид титана, борный ангидрид B_2O_3 и низшие оксиды бора, которые взаимодействуют между собой, образуя защитные пленки, обуславливающие жаростойкость боридов [8]. Так, на горячепрессованном компактном образце диборида титана пористостью 2-3% в интервале температур $450\div 1200^\circ C$ и времени выдержки 1-100 ч рост оксидной пленки происходит по параболическому закону [74], что говорит о диффузионных ограничениях кинетики процесса через нее. Окисление существенно возрастает выше $1000^\circ C$ [8], причем, пористость компактных образцов слабо влияет на кинетику окисления вследствие самозалечивания пор образующимся B_2O_3 . Однако при температурах выше $1100\div 1300^\circ C$ [3,75,76] начинает сказываться летучесть борного ангидрида, состав оксидной пленки изменяется в сторону роста доли TiO_2 и скорость окисления увеличивается. При $T=1100\div 1600^\circ C$ во внешнем слое окалины присутствуют золотистые зерна нитрида титана TiN . Измерения

микротвердости, исследование микроструктуры и РФА [75,76] указывают на многослойность окалина после нескольких часов изотермического окисления в интервале температур $800\div 1200^{\circ}\text{C}$: прилегающий к основе слой состоит из $\text{TiO}_2, \text{TiO}, \text{TiN}, \text{BN}$; внешний слой – $\text{TiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{TiN}, \text{Ti}$, а также $\text{HVO}_2, \text{H}_3\text{BO}_3$ в следовых количествах; в середине окалина содержит $\text{TiO}_2, \text{Ti}_4\text{O}_7, \text{Ti}_3\text{O}_5, \text{T}_2\text{O}_3, \text{TiN}, \text{BN}$, следы В. Термодинамические расчеты [85] также показывают возможность формирования слоистой поверхностной пленки переменного состава. Однако более поздние работы, рассматриваемые ниже, не обнаруживают такого разнообразия продуктов окисления.

Авторы [77], изучавшие окисление в воздухе порошкового и компактного (пористость 15-20%) TiB_2 при 300, 500 и 700°C , наибольшее удельное изменение массы $\Delta g \cong 19 \text{ мг/см}^2$, происходящее в течение первых 5-10 ч, фиксировали при $T=500^{\circ}\text{C}$ в следствие формирования прерывистой, рыхлой оксидной пленки. Но при $T=700^{\circ}\text{C}$ пленка, состоящая из рутила и аморфного B_2O_3 , уже практически полностью покрывает поверхность диборида и начинает играть пассивирующую роль. В работе [76] кинетические кривые удельного привеса керамических образцов имеют параболический вид до $T=900^{\circ}\text{C}$ и значительно более низкие величины Δg (около $1,5 \text{ мг/см}^2$ за 10 ч при $T=700^{\circ}\text{C}$). Выше $T=900^{\circ}\text{C}$ и выдержке более 8-13 ч наблюдается линейный механизм окисления. Утверждается, что после термообработки при $T=700-800^{\circ}\text{C}$ в окалине присутствует также кристаллический борный ангидрид, но уже при $T=1000^{\circ}\text{C}$ – только диоксид титана. Причины такой ситуации не анализируются.

По другим данным, обобщенным в работе [80], при $T=950\div 1000^{\circ}\text{C}$ наблюдается почти кубический закон окисления, что соответствует началу интенсивного испарения B_2O_3 . Причем, жидкий оксид концентрируется на внешней поверхности оксидной пленки, что подтверждается также и другими исследованиями [80,84,88]. В области температур выше 1100°C защитное действие пленки, состоящей уже, в основном, из TiO_2 , возрастает за счет её

спекания и значительно более медленной диффузии кислорода в этом оксиде [80]. Здесь же показано, что примеси, присутствующие в исходном порошке диборида, заметно снижают скорость взаимодействия с окислительной атмосферой за счет изменения дефектной структуры рутила, влияющей на диффузионные процессы в пленке TiO_2 и на ее спекаемость (NiO , Fe_2O_3).

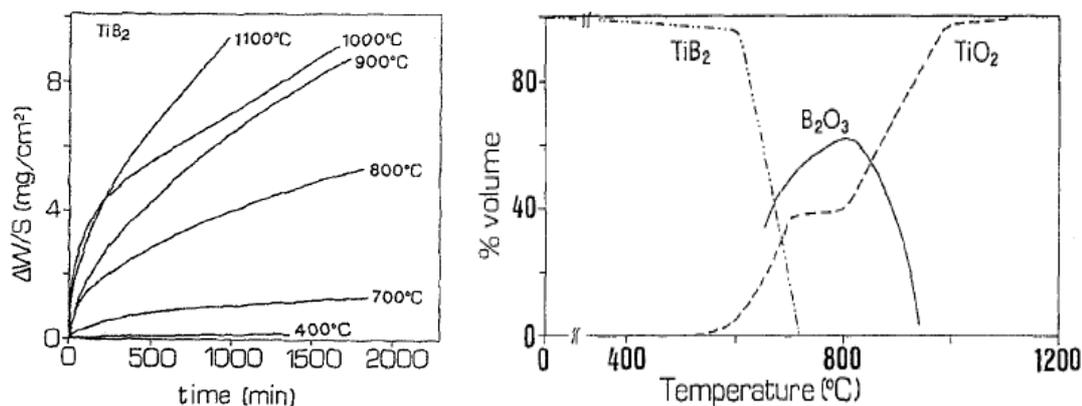


Рисунок 1.5 Кинетические кривые удельного привеса образцов и полуколичественный анализ оксидной пленки на компактном TiB_2 после окисления на воздухе [78]

В работе [81] изучена кинетика окисления порошков TiB_2 , изготовленных разными методами (печной синтез и самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС) и имеющих различную чистоту. Начальная скорость окисления порошков практически одинакова, но для образца с меньшей чистотой, содержащего до 3,8% кислорода, 0,23% Fe и 0,25% азота, влияния температуры опыта (интервал $600\div 1000^\circ\text{C}$) на кинетическую кривую практически не наблюдается, что не поддается рациональному объяснению.

Влияние спекающих добавок Cr и Fe, вводимых одновременно в количестве по 0,5 и по 1,0%, на состав и кинетику формирования оксидной окалины на диборидной керамике в воздухе при 800, 900 и 1000°C , изучали

авторы [83]. Оксидная окалина была довольно толстой (100-200 мкм за 24 ч, до 300 мкм за 72 ч при 1000°C) и пористой, благодаря образованию «полузащитающего» оксида TiO₂ и летучего B₂O₃. Кинетические кривые подчинялись параболическому закону. Влияние добавок невелико (скорость окисления снижается) при низких температурах и становится заметнее при 1000°C. Оба катиона Cr и Fe зафиксированы в оксидной пленке, а окислительная реакция определялась диффузией кислорода.

В тщательно выполненной на горячепрессованных, практически беспористых образцах TiB₂+2,5%Si₃N₄ (Si₃N₄ – спекающая добавка) работе [84] выявлена более сложная зависимость кинетики окисления от температуры (рис. 1.6). С помощью рентгенофазового анализа и EDS-спектроскопии однозначно установлен состав и морфология оксидной окалины (рис. 1.7). Подтверждено, что до T=1000°C окисление идет по параболическому закону в соответствии с реакцией



При T=1000°C и выше существенную роль начинает играть испарение оксида бора.

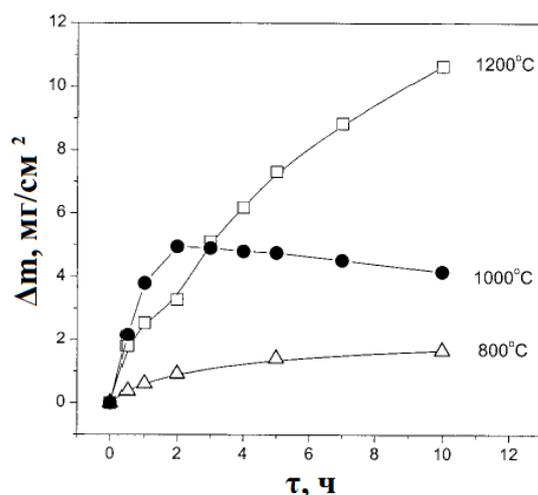


Рисунок 1.6 Кинетические кривые удельного привеса образцов компактного TiB₂ после окисления на воздухе [84]

Именно это объясняет падение удельной скорости окисления диборида при $T=1000^{\circ}\text{C}$ и выдержке более 2 ч (рис. 1.6). В целом, эти закономерности не противоречат ранее полученным данным, за исключением вида кинетической кривой при $T=1000^{\circ}\text{C}$, имеющей ниспадающий участок, а микроснимки поперечного шлифа окисленной поверхности наглядно демонстрируют морфологию и состав оксидной окалины на компактном TiB_2 после окисления на воздухе при указанных температурах (рис. 1.7). При низкой температуре четко проявляется стеклообразный внешний слой окалины, состоящий из V_2O_3 (рис. 1.7А). За 10 ч толщина образовавшегося оксидного слоя составила около 100 мкм при $T=1200^{\circ}\text{C}$ (состоит из TiO_2) и около 50 мкм (15 мкм TiO_2+35 мкм V_2O_3) при $T=800^{\circ}\text{C}$.

Добавление 10% силицида титана к бориду [87] улучшает спекаемость порошка и сопротивление окислению горячепрессованного материала при сохранении параболического закона роста окалины при $T=1200^{\circ}\text{C}$. Улучшение коррозионных свойств происходит за счет образования SiO_2 и боросиликатных стекол в окалине. Добавки диборида хрома [88] также улучшает спекаемость порошка TiB_2 и сопротивление окислению горячепрессованного материала при сохранении параболического закона роста окалины при $T=850^{\circ}\text{C}$. Добавка 2,5% CrB_2 значительно эффективнее добавок силицидов молибдена и титана, по-видимому, за счет образования жидкой фазы бората хрома CrBO_3 при $T=800^{\circ}\text{C}$.

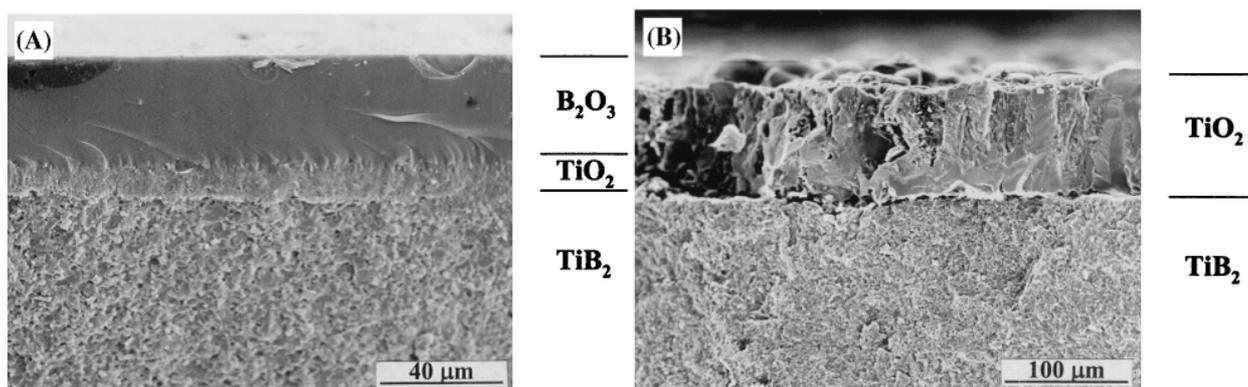


Рисунок 1.7 Микроснимки поперечного шлифа окисленной поверхности, демонстрирующие морфологию и состав оксидной окалины на компактном TiB₂ после окисления на воздухе в течение 10 ч при 800°C (A) и 1200°C (B) [84]

Таким образом, единые представления о процессе окисления диборида титана в воздухе, в основном, сформированы, но в деталях данные разных авторов часто противоречат друг другу. Как правило, все авторы согласны, что до температуры около 1270К слой окалины на поверхности состоит из диоксида титана и борного ангидрида в жидком виде, находящегося на внешней поверхности, а выше этой температуры начинает сказываться испарение последнего, при этом изменяется состав, морфология окалины, кинетика ее роста. Примеси – естественные или специально введенные, в том числе, спекающие добавки, – обычно лишь немного снижают скорость окисления, т.е. рост толщины защитной пленки.

Однако трудно найти кинетические результаты разных авторов, хорошо согласующиеся численно. Наглядным свидетельством может служить рис. 1.8, взятый из работы [83], на котором сведены данные нескольких исследований, включая и результаты самих авторов указанной статьи, относящихся к температуре 1273К.

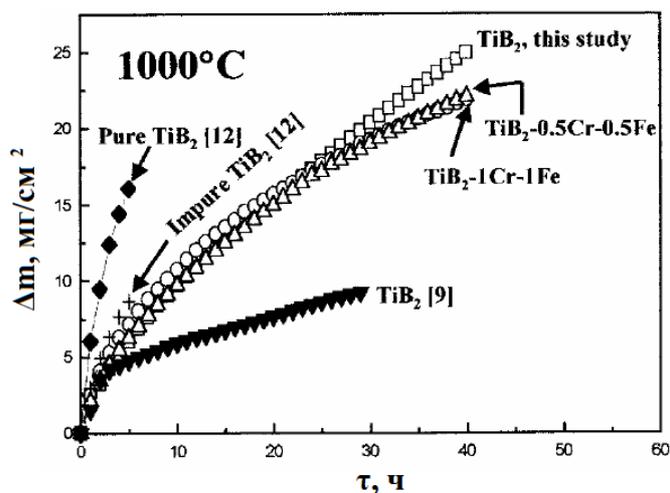


Рисунок 1.8 Кинетические кривые окисления керамики из TiB₂ в воздухе при 1273К [83]

Видно, что как по величине, так и по характеру результаты существенно различаются, и тем более отличаются от кривой на рис. 1.7 [84], где при указанной температуре наблюдается даже падение массы оксидной окалины после первых часов окисления.

Хотя в компактном виде TiB₂ достаточно стоек к окислению на воздухе вплоть до температур порядка 1300К, имея небольшие удельные изменения массы, приходящиеся на единицу площади, в измельченном состоянии, когда поверхность частиц развита и имеет нерегулярное строение, химическая активность повышена, что приводит к интенсификации окисления и при значительно более низких температурах.

Автор [90] методом термического анализа изучал окисление в воздухе порошков TiB₂ с размером частиц в интервале 1-5 мкм. Термогравиметрические кривые, полученные в работе при скоростях нагрева 2 и 10 К/мин, приведены на рис. 1.9 Как видно, окисление начинается при $T \sim 450^\circ\text{C}$ и имеет две ступени с максимумами скорости $T \sim 500$ и 650°C . Выше $T = 700 \div 750^\circ\text{C}$ прирост массы образцов достигает 70-85%, а кривые выходят на пологий

участок роста. Учитывая, что при полном окислении диборида в соответствии с реакцией (1.29) прирост массы составит около 114%, то из данных рис. 1.9 следует, что в кратковременном динамическом режиме нагрева уже по достижении $T=970\text{K}$ бóльшая доля TiB_2 успевает окислиться.

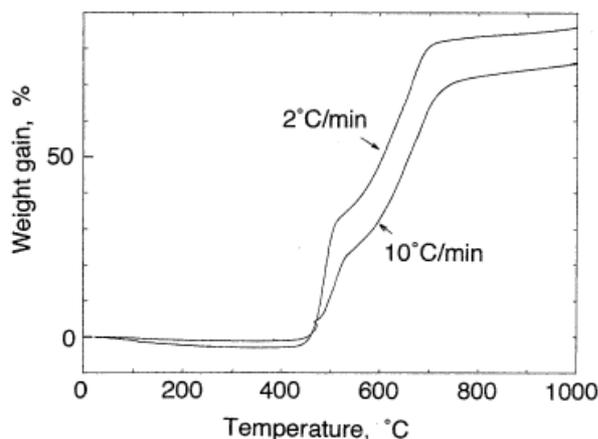
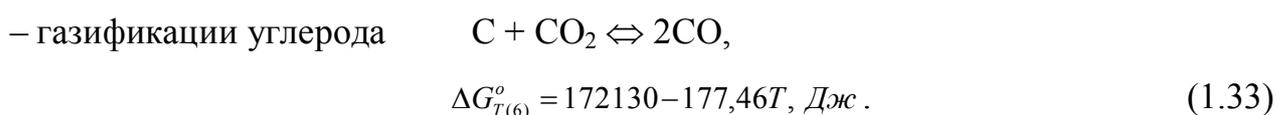
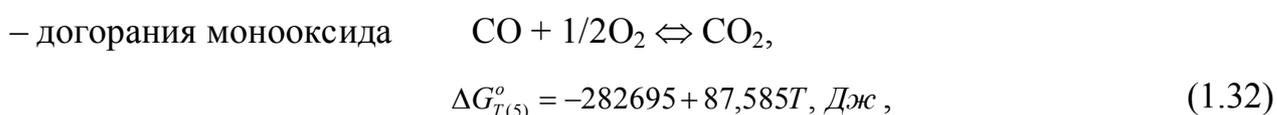
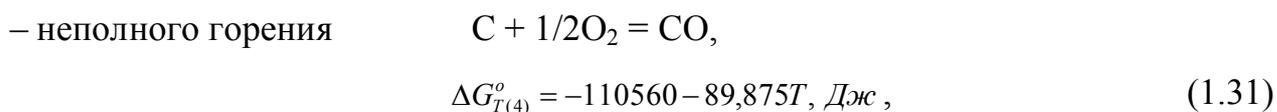
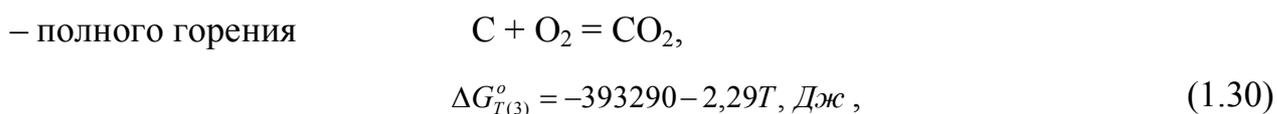


Рисунок 1.9 ТГ-кривые окисления порошкового образца TiB_2 в воздухе при нагревании с указанными скоростями [90]

Из результатов работы [82], где проводились эксперименты по окислению порошкового TiB_2 в газовых смесях, следует, что интенсивное взаимодействие с воздухом имеет место даже при очень малых количествах кислорода. Первая смесь ($\text{Ar}+10 \text{ ppm O}_2$) соответствует товарному аргону средней степени чистоты, вторая ($\text{Ar}+0,05 \text{ ppm O}_2$) специально очищенному аргону. В ходе нагревания от 670 до 1170K со скоростью 15 K/мин (т.е. за время около 0,5 ч) приращение массы образцов TiB_2 составило 2,56 и 0,78% соответственно.

Обнаружено [91,92], что обжиг порошковых компактных образцов TiB_2 или TiB_2/C под защитным слоем углеродной засыпки, также приводит к росту массы образцов и окислению TiB_2 . Изучение происходящих при этом физико-химических процессов дает возможность оценить влияние самого обжига на состав и свойства композита. Кроме того, моделируется обжиг катодного композита TiB_2/C , имеющего контакт с воздушной средой, т.е. состояние порошка диборида в окружении углерода.

При термообработке пористых композитов TiB₂/C в такой газовой среде наблюдается химическое взаимодействие. Газовая фаза в этом случае образуется в результате взаимодействия кислорода воздуха с углеродом, присутствующим в избытке, и состоит, в основном, из азота и монооксида углерода, а также малой доли углекислого газа, зависящей от температуры. Но в результате термической диссоциации CO₂ в смеси присутствует также определенное содержание кислорода, которое и задает уровень окислительной способности газовой среды. В системе углерод-воздух при повышенных температурах >1000К протекают следующие основные реакции (с соответствующими зависимостями их изобарного потенциала от температуры) [93]:



Реакции (1.30,1.31) – кинетически необратимые, а (1.32,1.33) – обратимые. Причем, реакция, обратная (1.33), обеспечивает равновесное содержание кислорода и окислительный потенциал газовой смеси в системе C-O₂.

На рис. 10 (А) представлены результаты термодинамических расчетов зависимости парциального давления кислорода P_{O₂} в системе C-воздух (21% O₂) и C-обедненный воздух (0,001% O₂). Вторая кривая демонстрирует также равновесное содержание кислорода в системе с указанным выше товарным аргоном (Ar+10 ppm O₂).

Совмещение результатов термодинамических расчетов по парциальному давлению кислорода в равновесной системе С-воздух с литературными данными из ряда источников [94-97] по упругости диссоциации оксидов титана и бора, представлено на рис. 1.10 (В). Температурная зависимость P_{O_2}, T имеет меньший наклон, по сравнению с подобными зависимостями упругости диссоциации оксидов, и пересекает их для TiO_2 при температуре в интервале $T=1000\div 1300K$ (на рис. 1.10 (А) точки пересечения показаны стрелками). В то же время соответствующие кривые низших оксидов Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO лежат ниже. Это означает, что при термообработке оксидов титана, а также борного ангидрида в атмосфере углеродной засыпки при $T=1000\div 1300K$ может наблюдаться восстановление диоксида, но низшие оксиды Ti_2O_3 и TiO во всем рассмотренном интервале температур не восстанавливаются. Борный ангидрид вплоть до температуры $\sim 1600K$ в атмосфере углеродной засыпки остается стабильным.

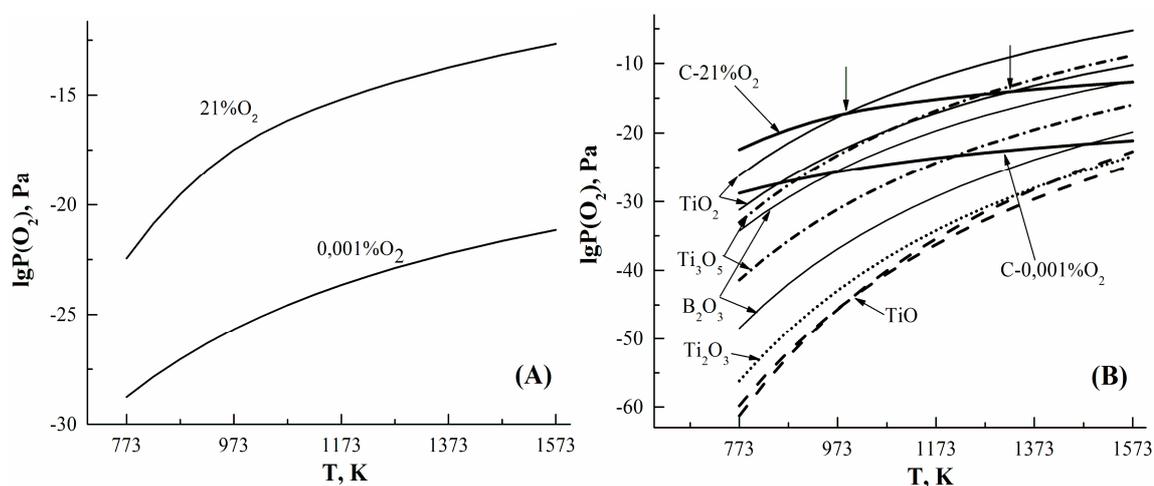


Рисунок 1.10 Парциальное давление O_2 в системе С-воздух (21% O_2), С-0,001% O_2 (А) и совмещенный график P_{O_2} с кривыми упругости диссоциации оксидов титана и бора (В)

Сильное обеднение воздуха или газовой смеси, например Ar-O₂, по кислороду снижает температуру восстановления диоксида (рис. 10 (А), кривая С-0,001% O₂), но окисление TiB₂ все таки происходит во всем рассматриваемом интервале температур до низших оксидов титана и оксида бора и, возможно, до бората титана TiBO₃ и оксида бора, как это экспериментально зафиксировано авторами [82].

Описанное поведение порошков и пористых порошковых композитов в окислительных средах следует учитывать при эксплуатации диборидсодержащих материалов, в частности, катодных композитов TiB₂/С.

ГЛАВА 2 Методическая часть

Данная глава рассматривает основное экспериментальное оборудование и применяемые физико-химические методы исследования, материалы и реактивы, использованные в работе, методические вопросы проведения экспериментов, а также ошибки измерений.

2.1 Методические вопросы синтеза и окисления порошковых форм TiB_2

При изучении различного рода гетерогенных процессов, к которым относятся синтез и окисление порошков TiB_2 , важно не только оценка поведения исследуемых материалов, но и понимание протекающих в них физико-химических процессов, оказывающих влияние на их конечные свойства. С этой точки зрения, использование методов термического анализа, в частности, термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), особенно эффективно.

Применение современного высокоточного оборудования синхронного термического анализа позволяет регистрировать данные об изменении массы, а также обнаруживать наличие процессов, протекающих с выделением или поглощением тепла. Анализ этих данных различными методами дает возможность более глубокого изучения механизма исследуемых реакций в целом, а также характеризовать отдельные его стадии. Обработка получаемых экспериментальных результатов с использованием различных методик, дает не только общую информацию о влиянии внешних параметров, таких как температура и/или скорость линейного нагрева, на материал, но и позволяет рассчитать значения кинетических характеристик. Совокупность экспериментальных методов и анализ кинетики позволяет отслеживать

изменение в механизме, как в ходе всего процесса, так и на отдельных его стадиях.

2.1.1 Экспериментальные методы, оборудование

Для изучения и характеристики исследуемых образцов, а также исходных порошков и порошковых смесей, использован ряд физико-химических методов исследования с применением современного оборудования:

1.Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия – реализованы на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449C фирмы Netzsch. Режимы регистрации варьировались в зависимости от типа эксперимента и подробно приведены в п. 2.2.

2.Кинетический анализ данных ТГ и ДСК осуществляли в прилагаемом к прибору STA Jupiter 449C программном пакете Netzsch Thermokinetics, а также методом Коатса-Редферна, которые описаны в п. 2.3.

3.Рентгенофазовый анализ порошковых прекурсоров и образцов после термической обработки проводили на приборе X'Pert-Pro (PANalytical). Использована рентгеновская трубка с медным анодом (Cu K α , $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$), снабженным графитовым монохроматором. Спектр регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом $0,026^\circ$. Образец относительно большой массы растирали в агатовой ступке и подготавливали методом прямой набивки кюветы. Образец малой массы после термогравиметрии готовили нанесением тонкого порошка на смоченную спиртом поверхность монокристаллической кремниевой кюветы, вырезанной в неотражающем положении. Избыток образца стряхивали. Оценку концентраций проводили с помощью программного обеспечения дифрактометра безэталонным методом корундовых чисел.

4.Рентгеноспектральный анализ проводили на спектрометре Axios Advanced (Panalytical). Образцы готовили прессованием таблеток из растертого

порошка. Оценку концентраций проводили по методу фундаментальных параметров.

5. Анализ микроструктуры и морфологии порошковых прекурсоров и продуктов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7001F. Режимы съемки, как правило, составляли: ускоряющее напряжение 10-20 кВ.

2.1.2 Используемые реагенты и их характеристика

Для карботермического синтеза TiB_2 использованы следующие реагенты:

- TiO_2 – пигмент рутильной модификации марки Р-1, ГОСТ 9808-84, 98% основного вещества, размер частиц – 0,2-0,3 мкм (рис. 2.1);
- H_3BO_3 марки «химически чистый» (99,5% основного вещества);
- технический углерод марки К-354, ГОСТ 7885-86, средний размер частиц – 31 нм.

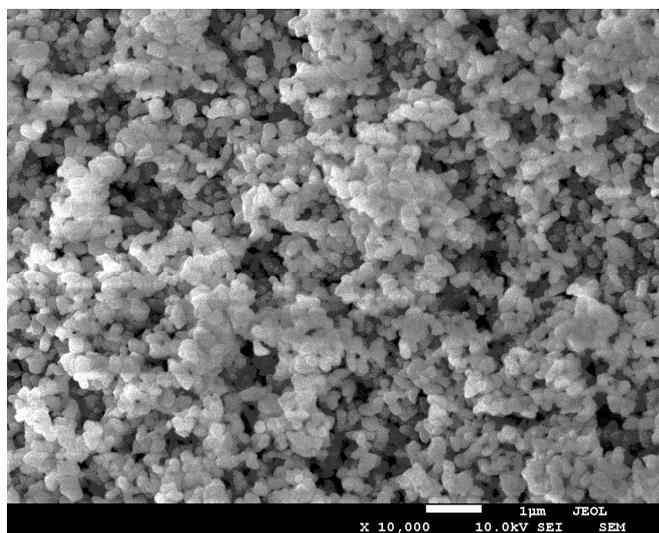


Рисунок 2.1 СЭМ микроснимок порошка TiO_2

Указанные реагенты смешивались в шаровой мельнице в соответствии со стехиометрией суммарной реакции карботермического синтеза



Таким образом, мольное соотношение компонентов $\text{TiO}_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}$ составило 1:2:5.

Эксперименты по окислению проводили на двух видах порошков TiB_2 , различного происхождения:

- **СВС-порошок** получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – отечественный продукт, произведен по ТУ 113-07-11.040-89 (ФГУП «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург). Использована фракция – 40 мкм, насыпная плотность 2,5 г/см³. Частицы порошка имеют вид сrostков и осколков в широком диапазоне размеров от единиц до 50-70 мкм (рис. 2.2). На рис. 2.2 (В) показано строение поверхности отдельных частиц: около границы сращивания кристаллитов видна слоистая, похожая на гексагональную, микроструктура, характерная для диборида титана. По результатам рентгенофазового анализа порошок состоит из фазы TiB_2 без заметного количества примесей. Однако известно, что диборид титана, произведенный этим методом, содержит до 2-3% кислорода в виде поверхностных оксидов основных элементов – титана и бора.

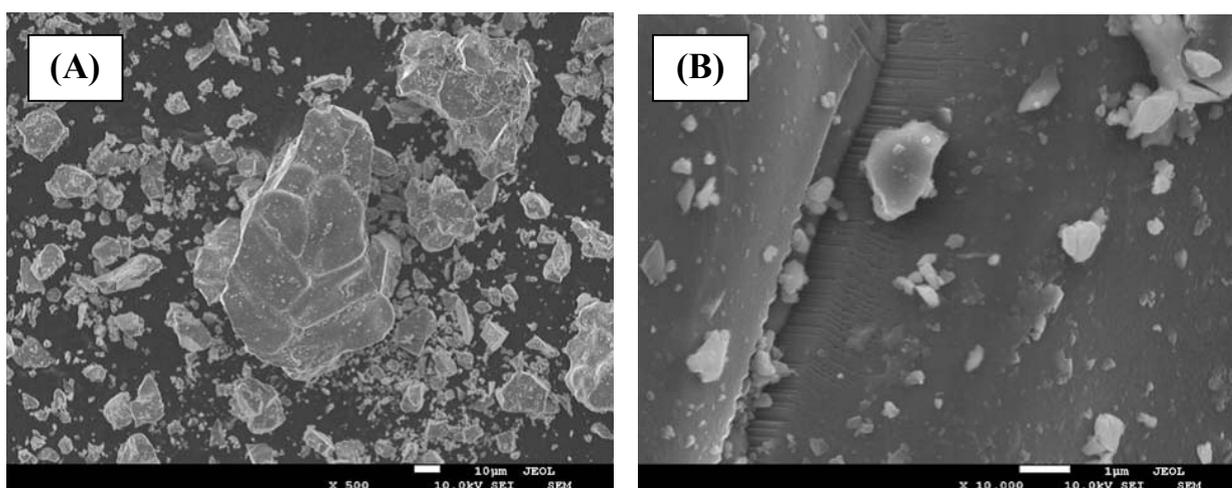


Рисунок 2.2 СЭМ - изображения СВС-порошка TiB_2

- **КТС-порошок (КТС-1)** – продукт промышленного карботермического синтеза (производство КНР). Насыпная плотность 1 г/см³. Размеры и морфология порошка представлены на рис. 2.3.

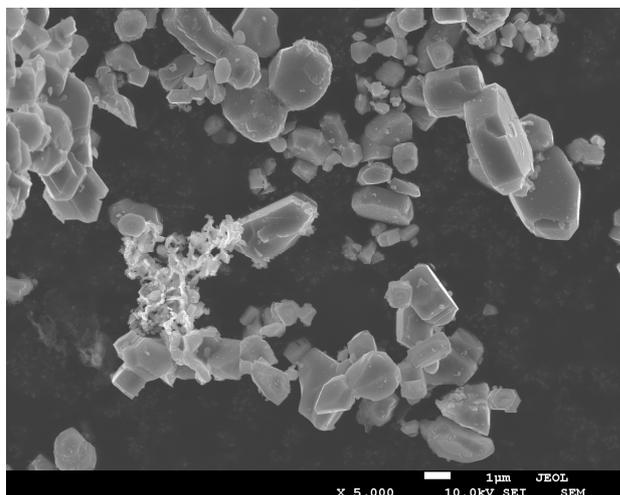


Рисунок 2.3 СЭМ -изображение КТС-1 порошка TiB_2

Это более однородный порошок с размером основной доли частиц в диапазоне 2-4 мкм, имеющих характерную огранку, что свидетельствует об упорядоченной кристаллической структуре отдельных частиц. По результатам рентгенофазового анализа порошки состоят из фазы TiB_2 без заметного количества примесей. Результаты рентгеноспектрального анализа порошков свидетельствуют о наличии ряда примесей, наиболее значимые из которых, представлены в (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Рентгеноспектральный анализ используемых порошков TiB_2 (мас.%)

	TiB_2	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_2	NiO	Al_2O_3	W	P
СВС	99,2	0,0217	0,399	0,131	0,0145	0,0397	0,0291	0,0183	0,124	0,00456
КТС	98,8	0,414	0,138	0,335	0,186	0,0107	0,0184	-	-	0,0379

- *Другой КТС-порошок (КТС-2)* – продукт низкотемпературного карботермического синтеза, полученный нами в лаборатории. Его размеры и морфология будут представлены ниже при обсуждении результатов синтеза в главе 3.

Таким образом, применяемые в данном исследовании порошки существенно отличаются друг от друга по содержанию примесей, размеру и морфологии частиц и, следовательно, можно ожидать различного физико-химического поведения, особенно в отношении кинетических закономерностей окислительного взаимодействия с газовой средой.

2.2 Методика термических экспериментов

Для проведения опытов по синтезу TiB_2 , навеску указанной в п. 2.1.2 порошковой смеси массой около 50 мг формовали в виде таблетки диаметром ~4,6 мм в стальной пресс-форме при $P=100$ МПа на лабораторном гидравлическом прессе. Затем образец помещали в алундовый тигель (5 мм, с крышкой) прибора STA Jupiter 449С и нагревали в потоке (15-25 мл/мин) товарного аргона (ГОСТ 10157-79, первый сорт, объемная доля Ar не менее 99,987%, объемная доля O_2 не более 0,002%) со скоростями нагрева $q=5, 10, 20$ и 40 К/мин до температуры 1673К, после чего охлаждали.

Кроме синтетических экспериментов в динамическом режиме, проведены изотермические опыты при $T=1473\div 1573$ К длительностью выдержки от 2 до 8ч.

Изучение процессов окисления порошковых форм диборида титана включало серию экспериментов в условиях динамического линейного нагрева в закрытом и открытом тигле и проведение термической обработки в изотермическом режиме. Навеску порошка TiB_2 разравнивали по дну алундового тигля 5 мм. Так как плотность КТС порошка больше, чем у СВС приблизительно в два раза, массу образцов (до 30-50 мг) подбирали так, чтобы

высота образца в тигле не превышала 2 мм.

Эксперименты в динамических условиях осуществляли в потоке воздуха при температуре до 1673К со скоростями нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Подаваемый воздух не сушили, относительная влажность при температуре 295К составляла около 60-70%.

При изотермических измерениях первоначальный нагрев до заданной температуры изотермической выдержки осуществляли со скоростью 10К/мин в потоке аргона (15-25 мл/мин). Далее через 15 мин после выхода на сегмент изотермы напускали воздух и проводили окисление в течение 8 ч при температурах от $T=773$ до 1473К с интервалом 100К.

2.3 Кинетический анализ ТМА-данных. Методы и методика проведения

Изучение механизма гетерогенной реакции является сложной задачей и требует применения целого комплекса методов физико-химического анализа. Термические методы анализа (ТМА), в частности ДСК, входят в совокупность этих методов. Они позволяют построить достаточно достоверную кинетическую модель процесса. Эта модель представляет интерес, как для фундаментальных исследований, так и в прикладных целях и используется в качестве отправной точки для последующего более детального изучения механизма процесса (в результате которого модель может быть, как подтверждена, уточнена, так и опровергнута).

В данной работе кинетический анализ процессов синтеза и окисления порошков TiB_2 проводили с помощью программного пакета Netzsch Thermokinetics [98-103], а также известным методом Коатса-Редферна [104-106].

2.3.1 Кинетический анализ в программном пакете *Netzsch Thermokinetics*

Программный пакет (ПО) *Netzsch Thermokinetics* – является сопутствующим программным пакетом к прибору синхронного термического анализа для проведения кинетических расчетов. Данная программа позволяет выполнять анализ кинетики несколькими способами, основанными на «модельнезависимых» (или «безаприорных») и «модельобусловленных» методах [99,100].

Анализ процессов синтеза и окисления TiB_2 в работе выполняли с помощью метода Озавы-Флинна-Уолла, относящегося к группе безаприорных (изоконверсионных) методов, в основе математических моделей которых, не заложена конкретная схема процесса. Безаприорные методы анализа позволяют оценить значение энергии активации суммарного сложного химического процесса по тангенсу угла наклона изоконверсионных линий, соединяющих точки с равной степенью превращения α на экспериментальных кривых, полученных при разных скоростях нагревания образцов [99,100].

При этом принимается экспоненциальная форма температурной зависимости скорости (или константы скорости) процесса в соответствии с уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2.2)$$

где k – константа скорости реакции, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура.

Анализ по Озаве-Флинну-Уоллу может быть проведен по экспериментальным данным ТГ и/или ДСК, полученных как в изотермическом, так и в динамическом режиме нагрева. В любом случае исходные экспериментальные данные представляются графически в виде изоконверсионных линий в координатах $lgq, 1/T$. Второй шаг – построение

зависимости энергии активации как функции относительной степени превращения α_r (или «парциальной реакции»), если расчеты проводятся по данным термогравиметрии. Величина α_r определяется уравнением

$$\alpha_{r\tau} = \frac{m_\tau - m_0}{m_\infty - m_0}, \quad (2.3)$$

где m_0 – начальное значение массы образца выбранного для анализа диапазона данных, m_∞ – конечное значение массы образца выбранного диапазона данных, m_τ – масса образца в момент времени.

Если же анализ проводят по данным ДСК, то энергия активации будет являться функцией парциальной площади пика ДСК. Т.к. сигнал ДСК пропорционален теплоте Q , генерируемой образцом в ходе реакции, то эта теплота в любой момент времени пропорциональна количеству прореагировавших веществ. Соответственно, отношение теплоты, выделившейся/поглотившейся в данный момент времени Q_τ , к теплоте, выделившейся/поглотившейся при полном завершении реакции Q , равно степени превращения в момент времени τ .

$$\frac{Q_\tau}{Q} = \alpha_{r\tau} \quad (2.4)$$

И в том, и в другом случае, вне зависимости от типа исходных данных, расчетная энергия E_A представляет собой усредненную величину – достаточно точную для простых типов реакций [91,92].

Основное преимущество изоконверсионных методов анализа заключается в том, что результат расчета не зависит от вида функции $f(\alpha)$. Полученные с помощью различных изоконверсионных методов значения параметров кинетической модели обычно хорошо согласуются как между собой, так и с результатами других физико-химических методов анализа и считаются достоверными.

Очевидно, что эта группа расчетных методов имеет недостатки, происходящие от их «модельнезависимости» [99,100,103] – это сложность или невозможность идентификации механизма многостадийного процесса и, соответственно, параметров элементарных стадий. Поэтому при анализе кинетики сложных процессов используются также модельобусловленные методы, дополняющие результаты анализа, проведенного при помощи безаприорных методов. В модельобусловленном методе изначально задают механизм (число и последовательность стадий) реакции и тип описывающих их кинетических уравнений.

Такой метод реализован в виде **эксперта моделей** ПО Netzsch Thermokinetics, с помощью которого можно получить представления о механизме изучаемого процесса, оценить формальный порядок реакции n , эффективную энергию активации $E_{A(эф.)}$ и частотный фактор k_0 , а также определить кинетическую модель этого процесса.

Статистическая достоверность модели определяется ее сравнением с экспериментальной кривой с использованием критерия Фишера F . Величина критерия F не должна превышать значения F_{crit} при уровне значимости $p=0,95$ [100]. Все статистические составляющие рассчитываются самой программой. Графически достоверность выбранной модели определяется суперпозицией экспериментальных и теоретически рассчитанных зависимостей: чем точнее наложение кривых, тем выше вероятность, что выбранная модель удовлетворительно описывает эксперимент в заданной области степеней.

Ясно, что модельобусловленные методы также имеют ограничения, порождаемые, в частности, возможной кинетической равноценностью нескольких различных предполагаемых моделей. Этот недостаток в значительной степени нивелируется использованием для анализа набора экспериментальных кривых при разных скоростях нагревания. Другой возможный источник ошибок – расчетные значения предэкспоненты k_0 и

энергии E_A могут варьироваться в некоторых пределах в зависимости от особенностей расчета в программе. Причина этого – известное явление, так называемый, «компенсационный эффект» – линейная корреляция между значениями k_0 и E_A в уравнении Аррениуса.

2.3.2 Метод Коатса-Редферна

Метод успешно применяют для кинетического анализа твердофазных гетерогенных превращений типа разложения твердых веществ [103,106]



В основе метода лежит общее формально-кинетическое уравнение, исходящее из закона действующих масс с учетом экспоненциальной Аррениусовской температурной зависимости константы скорости

$$i = \frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)(1-\alpha)^n, \quad (2.6)$$

где i – скорость превращения, α – степень превращения вещества, E_A – энергия активации, R – газовая постоянная, n – порядок реакции. При условии линейного нагрева образца со скоростью $q=dT/d\tau$ интегрирование уравнения (2.6) приводит к выражению

$$\ln \frac{f(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{qE} - \frac{E}{RT}, \quad (2.7)$$

где $f(\alpha) = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$.

При подборе выражения для расчета $f(\alpha)$ учитывается величина предполагаемого порядка реакции n . Для $n=1$ $f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$. Таким образом, этот метод относится к модельнезависимым.

В методе Коатса-Редферна анализируются динамические ТГ-данные, которые представляются в виде графика в характеристических координатах

$\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$. На графике выделяют линейные участки, которые затем подвергают линейной аппроксимации и по ним вычисляют значения энергии активации с использованием уравнения Аррениуса обычным способом. Значения k_0 далее определяют из уравнения (2.7).

2.4 Ошибки эксперимента

Эксперименты, проведенные в работе на оборудовании термического анализа, повторялись в одинаковых условиях, как правило, не более двух раз, поэтому не подразумевают необходимость расчета ошибки статистическими методами. Оценка кинетических параметров рассматриваемых процессов осуществлялась по экспериментально полученным данным ТГ/ДСК. При этом приборная погрешность контроля массы и температуры образца составляла 10^{-5} мг и менее 1° , соответственно [99,100]. Поэтому в работе оценивали только ошибку аппроксимаций реализуемых при корреляционном анализе экспериментальных данных в расчетах энергии активации с использованием ПО OriginLab Pro 8.

В частности, при анализе кинетики процессов синтеза и окисления TiB_2 по методу Коатса-Редферна использована линейная аппроксимация отдельных температурных интервалов графических зависимостей в координатах $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$. При этом тангенс угла наклона линейного приближения и ошибка его оценки, рассчитанные методом наименьших квадратов, использованы для определения E_A и погрешности ее нахождения.

Также расчет кинетических параметров осуществлялся с помощью ПО Netzsch Thermokinetics. При этом оцениваемые величины энергии активации и доверительный интервал рассчитывается самой программой.

ГЛАВА 3 Результаты и их обсуждение. Синтез порошков TiB_2

Как было отмечено в п. 1.2, карботермический синтез (КТС) представляется наиболее перспективным с точки зрения промышленных многотоннажных производств. Результаты исследований свидетельствуют о возможности карботермического синтеза TiB_2 при пониженных температурах 1470÷1670К с относительно высокими скоростями и выходом целевого продукта. Понижение температуры синтеза и отсутствие необходимости дополнительной очистки продукта может обеспечить существенные выгоды при производстве порошка TiB_2 , что позволит, в частности, создавать технологичные и экономичные композиты для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров.

Очевидно, что углубление знаний о механизме и кинетике карботермического синтеза позволит сформулировать требования к сырьевым компонентам (тип, дисперсность, состояние), методике его реализации (набор и последовательность стадий), оптимальным технологическим параметрам (однородность и плотность реакционной смеси, температура, газовая среда, длительность), и выявить условия максимального выхода продукта приемлемого химического и фазового состава.

3.1 Термические процессы синтеза

Синтезы TiB_2 проводили на порошковой смеси $TiO_2-H_3BO_3-C$ по методике, указанной в п. 2.2. Эксперименты направлены на выявление особенностей термического поведения исходной реакционной смеси в атмосфере аргона в динамических и изотермических условиях при разных скоростях нагрева.

3.1.1 Динамический режим

На рис. 3.1 представлены результаты термического анализа в серии динамических экспериментов на указанных смесях в процессе их нагревания с разными скоростями до 1673К в виде ТГ- и ДСК-термограмм, регистрируемых в ПО используемого прибора и объединенные для наглядности на одном рисунке.

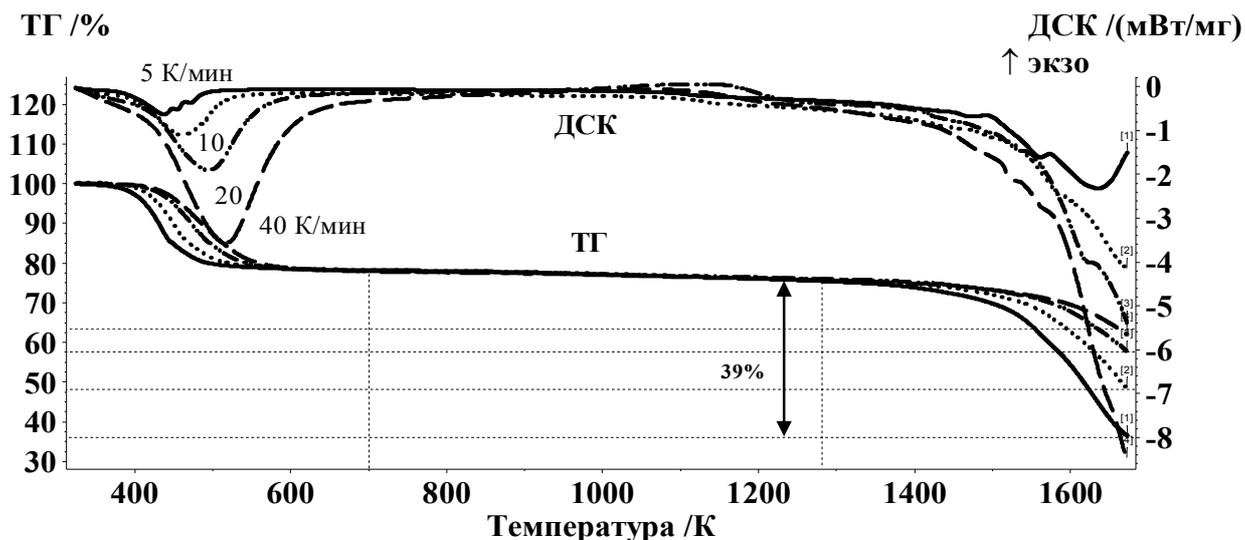


Рисунок 3.1 Термограммы порошковой смеси $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{VO}_3\text{-C}$ при различных скоростях нагревания

Как видно, термограммы всех синтетических экспериментов имеют общий характер при всех использованных скоростях нагрева. ТГ-кривые включают два диапазона существенного изменения массы образцов, которым соответствуют значительные термические эффекты на кривых ДСК.

Дегидратация борной кислоты – одного из исходных компонентов реакционной смеси, по реакции (3.1) является первым процессом в КТС-синтезе диборида титана, который изучен и описан в литературе [106,107]



К нему относится первый эндо-эффект на ДСК-кривых начинающийся около 350К (рис. 3.1) и соответствующая ступень снижения массы с общей

потерей $\Delta m=22\%$. Считается, что основное количество связанной воды в борной кислоте улетучивается до $T=470\div 510\text{K}$, однако остаточная вода может удаляться вплоть до $T=1200\text{K}$ [106,107]. Выше $T=720\text{K}$ этот процесс совмещен с плавлением борного ангидрида. С ростом скорости нагрева положение эндопика закономерно смещается в сторону более высоких температур из-за тепловой и химической инерционности системы.

На термограммах рис. 3.1 в диапазоне $600\div 1300\text{K}$ наблюдается слабое снижение массы (около 3%), что может быть связано с продолжающейся дегидратацией оксида бора (III). При этих температурах образец представляет собой смесь из TiO_2 , сажи и расплавленного B_2O_3 .

На всех кривых ДСК рис. 3.1 проявляются слабые эндозффекты в области $1050\div 1250\text{K}$, природа которых пока не установлена. Судя по литературным данным, их возникновение можно отнести к синтезу одного из промежуточных продуктов – бората титана TiBO_3 . Однако специально проведенные нами эксперименты по длительной термообработке порошковой смеси $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ при данных температурных условиях не выявили присутствия этого вещества в охлажденных образцах. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Около $1270\div 1300\text{K}$ начинается прогрессирующее с температурой снижение массы образцов, связанное с ускорением гетерогенных процессов взаимодействия в реакционной смеси и сопровождающееся удалением газообразных продуктов, в соответствии с суммарной реакцией синтеза TiB_2 (2.1). В области температур $1270\div 1673\text{K}$ происходит уменьшение массы Δm образцов от исходного уровня на величину, закономерно зависящую от скорости нагревания (значения Δm при 1673K отмечены на рис. 3.1 горизонтальными точечными пунктирами). При $q=5\text{K}/\text{мин}$ значение Δm в конце эксперимента составляет около 39% от исходной массы или около 51% от массы образца при 1270K ($\Delta m_{(1270)}$), что соответствует величине степени превращения α около 76%.

Выражение величины Δm через степень превращения α удобно для оценки глубины протекания реакции. Рассчитанные значения α , а также оцененные методом РФА фазовые составы образцов по окончании эксперимента при разной скорости нагрева q приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Степень завершенности реакции и фазовый состав продуктов динамических синтезов

q , К/мин	Δm , %	$\Delta m_{(1270)}$, %	α , %	Фазовый состав, %
5	39	51	76	86TiB ₂ -14TiC
10	28	37	50	57TiB ₂ -34TiC-9H ₃ BO ₃
20	18	24	35	20TiB ₂ -59TiC-21H ₃ BO ₃
40	14	18	26	6TiB ₂ -77TiC-17TiO ₂

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют, что с ростом скорости нагревания образца (т.е. сокращения длительности пребывания реакционной смеси при температурах протекания реакции) выход целевого борида закономерно падает и при максимальной скорости нагрева составляет 6% против 86% при наименьшей скорости нагрева 5 К/мин. Уменьшение количества фазы диборида сопровождается ростом содержания карбида. Это убедительно доказывает, что карбид – промежуточный продукт синтеза. Продукт, представленный в табл. 3.1 как TiC, в действительности представляет собой оксикарбид титана и будет обсужден ниже.

Характеризация морфологии и структуры порошковых продуктов, полученных в результате описанной серии экспериментов, рассмотрена далее в п.3.2.

3.1.2 Изотермический режим

Синтезы TiB₂ в изотермических условиях проводились с выдержкой 2 ч и

8 ч при $T=1573\text{K}$ и 1473K соответственно. Эта серия экспериментов направлена на выявление особенностей сравнительного влияния температуры и времени синтеза из данных термического поведения реакционной смеси (рис. 3.2 и 3.3).

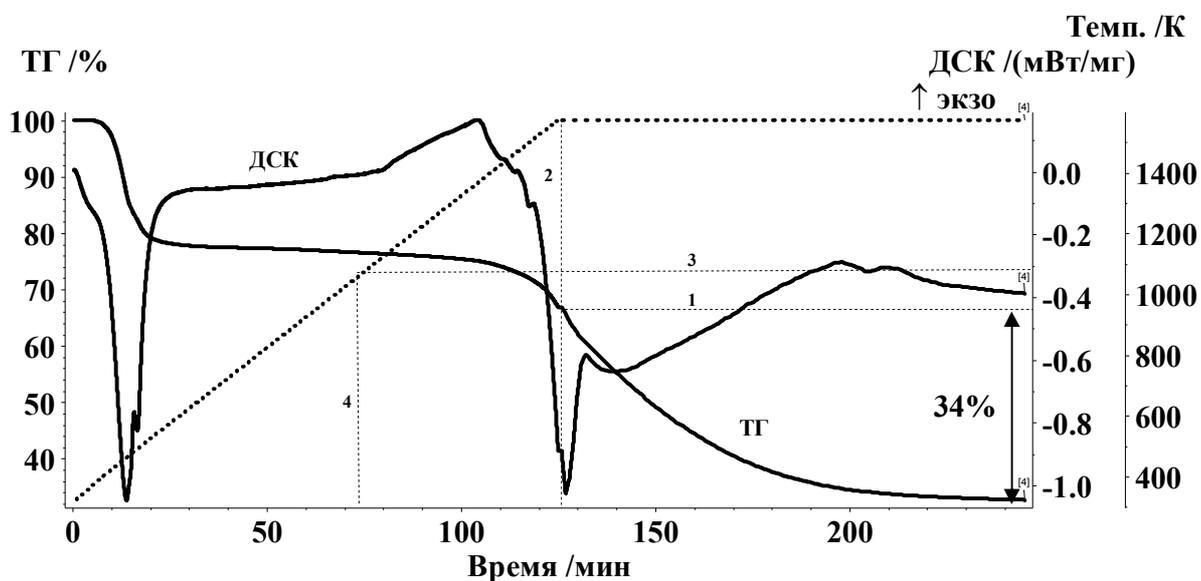


Рисунок 3.2 Термограммы синтеза с изотермической выдержкой 2 ч ($T=1573\text{K}$)

Как и на термограммах рис. 3.1, ТГ-зависимость рис. 3.2 смеси $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-C}$ имеет две ступени: прогрессирующее уменьшение массы образцов начинается около 1170K и после выхода на сегмент изотермы продолжает расти, достигая величины $\Delta m=34\%$, что на 5% больше, чем при проведении синтеза в динамических условиях нагрева при $q=5\text{ K/мин}$. Такое значение Δm дает величину $\alpha=83\%$ за время изотермы при $T=1573\text{K}$, т.е. непосредственно синтез диборида титана протекает более чем наполовину за 2 ч выдержки при 1573K . По результатам РФА 5% синтезированного продукта составляет фаза TiC . Выход TiB_2 при такой постановке эксперимента составляет 95% от теоретической величины, что можно признать высоким результатом.

На рис. 3.3 представлены ТГ и ДСК-кривые синтеза TiB_2 с изотермическим экспонированием в течение 8 ч при $T=1473\text{K}$.

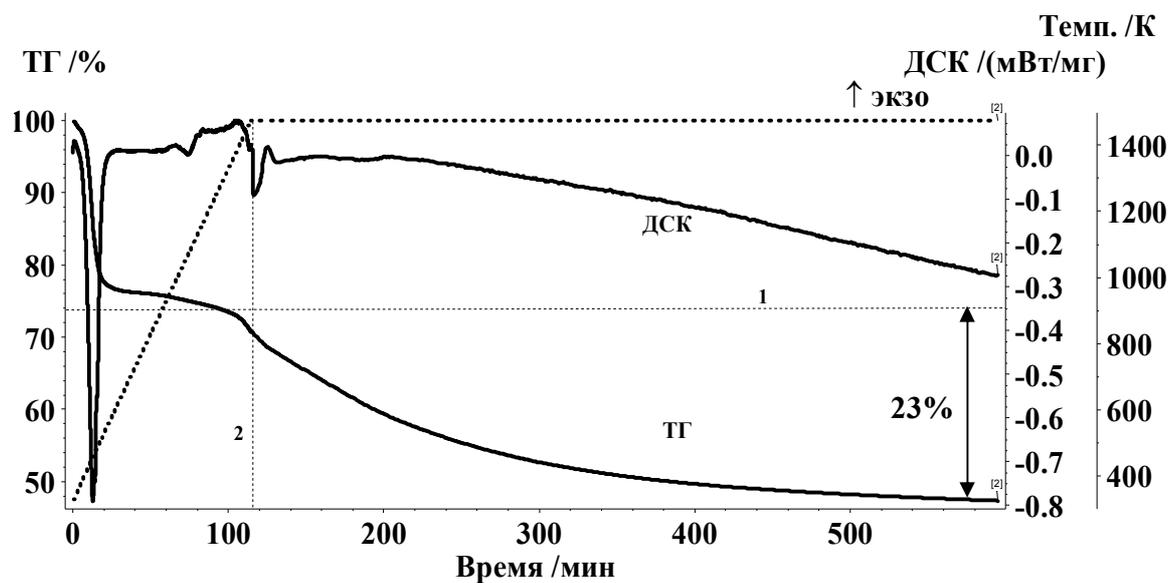


Рисунок 3.3 Термограммы синтеза с изотермической выдержкой 8 ч ($T=1473\text{K}$)

На кривых изменения массы рис. 3.3, снижение величины Δm , соответствующее началу третьего пика на кривой ДСК, имеет место до выхода температурной программы на сегмент изотермы (около 1070K до пересечения линий 1 и 2). После начала изотермы, наблюдается монотонное снижение массы образца, которое практически прекращается после 7 ч экспонирования. За 8 ч выдержки образца при $T=1473\text{K}$ Δm уменьшается на 23% что соответствует 72% фазы TiB_2 , определенной РФА. Оцененные методом РФА фазовые составы образцов, полученных в изотермических синтезах, приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Степень завершенности реакции и фазовый состав продуктов изотермических синтезов

Условия синтеза	$\alpha, \%$	Фазовый состав, %
8 ч, $T=1473\text{K}$	70	$72\text{TiB}_2-28\text{TiC}$
2 ч, $T=1573\text{K}$	90	$95\text{TiB}_2-5\text{TiC}$

Таким образом, температурный и временной фактор оказывают

значительное влияние на выход конечного продукта.

3.2 Рентгенофазовый и микроскопический анализ продуктов

Полученные после термического анализа образцы, как правило, исследовали методами рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии. В представленном в табл. 3.1 фазовом составе всех образцов полученных в результате динамических экспериментов, зафиксированы: целевой продукт – TiB_2 , карбид титана и некоторые формы исходных оксидов. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 3.4.

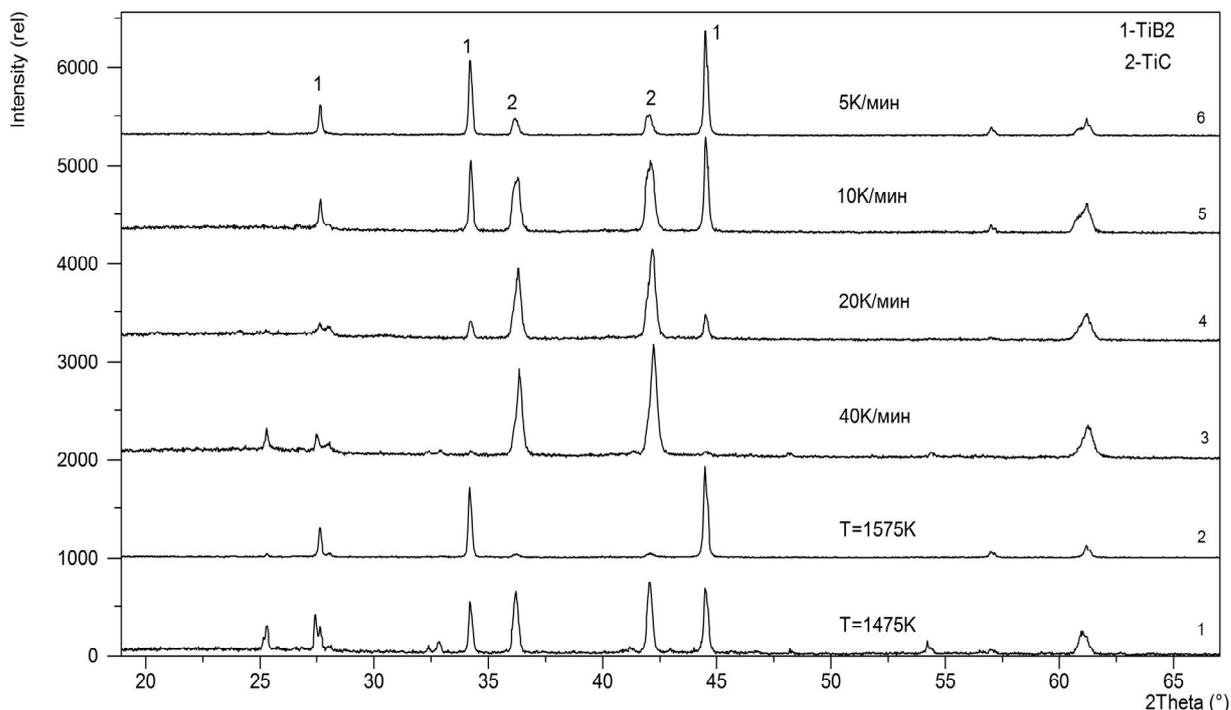


Рисунок 3.4 Рентгенограммы образцов после нагревания исходной смеси с различными скоростями (№№ 3-5) и изотермического синтеза (№ 1,2)

Присутствие борной кислоты (табл. 3.1) – результат частичной гидратации непрореагировавшего борного ангидрида при хранении образца на воздухе. Стеклообразный B_2O_3 , а также оставшаяся часть сажи

рентгенографически не фиксируются и отражаются на рентгенограммах как гало (около 15-30 по 2θ). Приведенный фазовый состав образцов в табл. 3.1, как и составы образцов полученных в ходе изотермической выдержки, количественно оценен методом РФА без учета аморфного V_2O_3 и непрореагировавшей сажи.

Продукт TiC (табл. 3.1) может быть также представлен как монооксид TiO. Известно, что карбид и монооксид титана рентгенографически трудноразличимы, так как имеют очень близкие параметры решетки и, кроме того, образуют твердые растворы переменного состава $Ti_{n+m}C_mO_{2n-1}$. В работах по карботермическому восстановлению TiO_2 и синтезу TiC, рассмотренных в п. 1.3.1, установлена взаимосвязь величин n, m с температурой термообработки смеси TiO_2 -C и степенью превращения суммарной реакции (1.6). Сравнение этих данных позволяет предполагать, что все наши образцы содержат оксикарбид титана в области составов $TiC_{0,5}O_{0,5}$ - $TiC_{0,8}O_{0,2}$. Подтверждают это энергодисперсионные снимки продуктов (рис. 3.5), которые дают присутствие в них одновременно углерода и кислорода в сопоставимых количествах.

На рис. 3.5 показан элементный состав продукта карботермическим синтеза, определенный методом энергодисперсионного микроанализа. Приведенный на снимке участок поверхности покрыт продуктами реакции взаимодействия TiO_2 и C. На снимке хорошо различимы слоистые гексогональные кристаллы диборида и плохоограненные кристаллы карбида титана (указано стрелками).

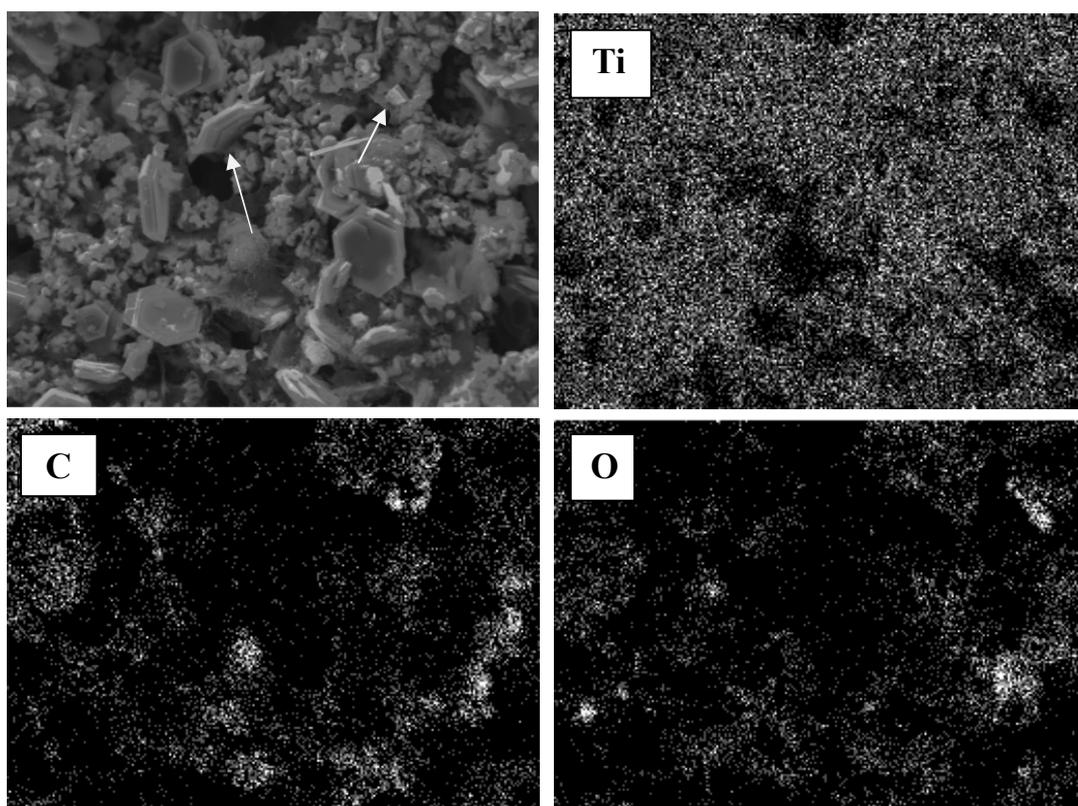


Рисунок 3.5 Элементный состав поверхности продукта карботермического синтеза TiB_2

Результаты энергодисперсионного микроанализа, показали, что поверхностные продукты содержат кислород, углерод и титан, связанные, по-видимому в оксидные формы металла с различной стехеометрией.

На рис. 3.6 и 3.7. представлены СЭМ-изображения образцов после динамических синтетических экспериментов при разных скоростях нагрева до 1673К.

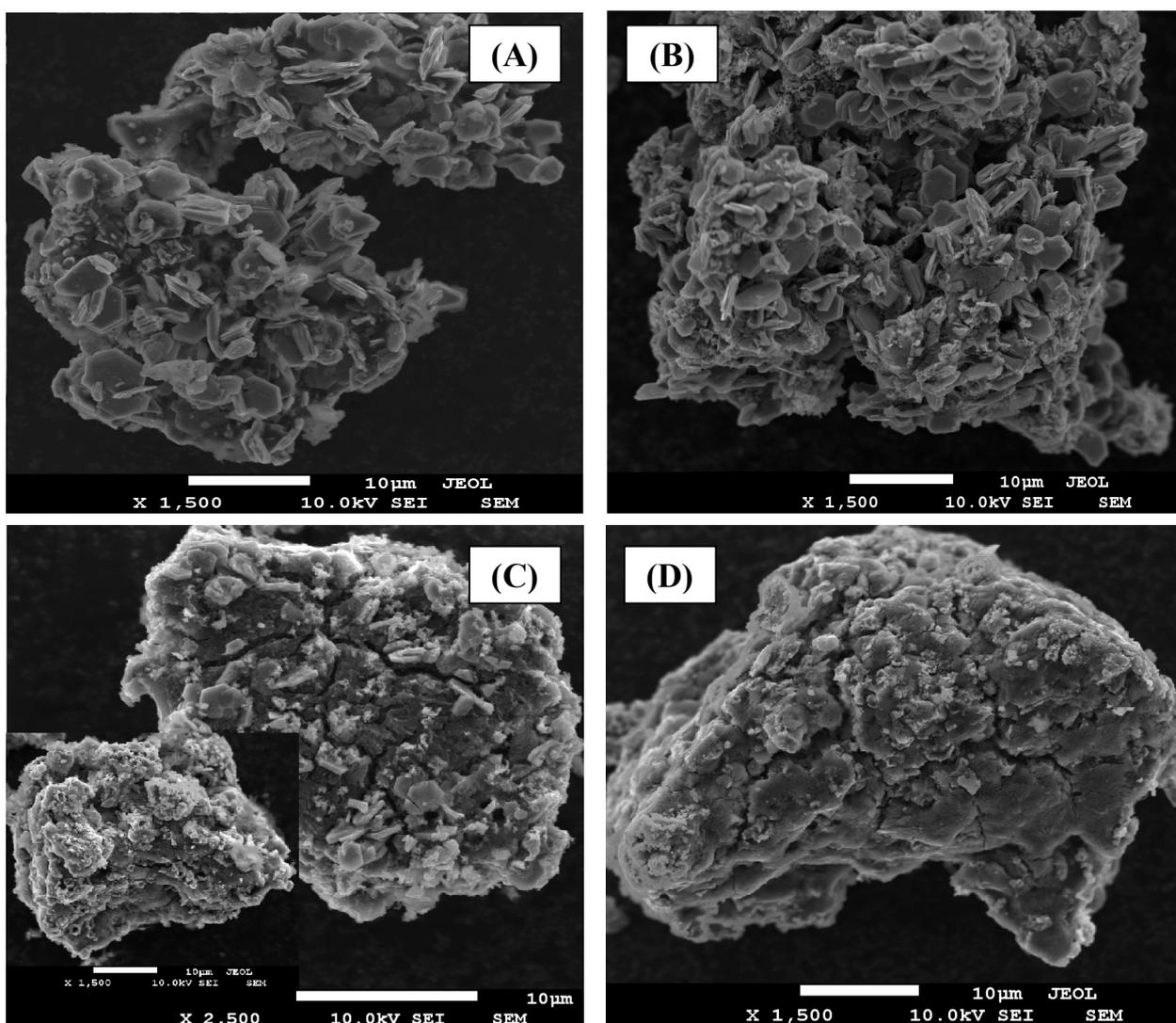


Рисунок 3.6 СЭМ-изображения продуктов после термического анализа с различными скоростями линейного нагрева: (А) – 5, (В) – 10, (С) – 20 и (D) – 40 К/мин

Повышение скорости линейного нагрева реакционной смеси, т.е. уменьшение времени синтеза, оказывает значительное влияние на выход целевого продукта и его морфологию. На фотографиях (А) и (В), продукт реакции состоит, в основном, из микроразмерных пластинчатых кристаллов, имеющих правильную гексагональную форму, характерную для кристаллов TiB_2 . Размер кристаллов – 2-5 мкм в поперечнике и 1-2 мкм толщины. Кроме

того, заметно также некоторое закономерное уменьшение размеров частиц TiB_2 от (A) к (D) (рис. 3.6).

С увеличением степени превращения и ростом содержания диборида снижается относительная доля пористо-трещиноватой массы из исходных компонентов и возрастает видимое содержание кристаллов TiB_2 . В образцах (B) рис. 3.6 количество частиц диборида титана значительно меньше, в то время как неструктурированной, трещиноватой массы, состоящей из оксидных компонентов разной степени окисления, промежуточных веществ и углерода, существенно больше, чем в (A) и (B). В образцах (D) визуальными частицы TiB_2 не обнаруживаются, практически весь продукт состоит из указанной неструктурированной массы. Это связано с малым выходом целевого продукта TiB_2 – около 6%.

Микроструктура и морфология образцов, полученных в результате изотермических экспериментов имеет особенности, наглядно представленные на рис 3.7 СЭМ-изображением продуктов.

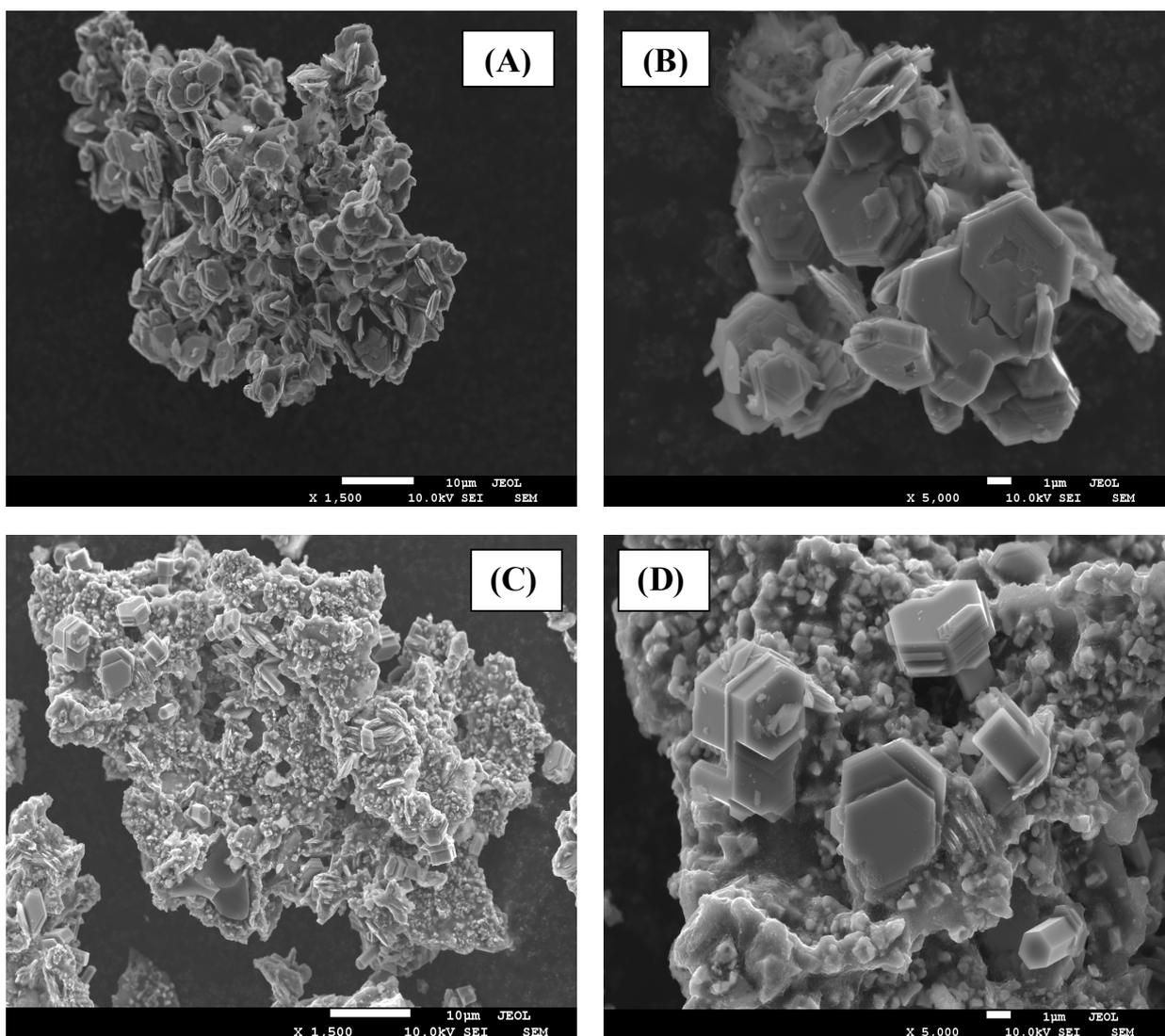


Рисунок 3.7 СЭМ-изображения (x1500 и x5000) продуктов после изотермической выдержки: (A,B) – 2 ч, $T=1575\text{K}$, (C,D) – 8 ч, $T=1473\text{K}$

Как и в случае динамических экспериментов, продукты изотермического экспонирования представляют собой рыхлые агломераты из кристаллических, пластинчатых частиц диборида титана приблизительно того же размера (рис. 3.7). Однако, соблюдение изотермических условий синтеза сказывается на морфологии. Так, на снимках рис. 3.7 (C, D) кристаллы TiB_2 имеют большую толщину и даже принимают столбчатую форму. Здесь, по-видимому, были созданы такие условия, которые способствовали преимущественному росту

кристалла TiB_2 в направлении, перпендикулярном гексагональной плоскости, после первичного формирования пластинчатых подложек. Несмотря на относительно низкую температуру синтеза (1473К), по результатам РФА (табл. 3.2), количество фазы TiB_2 составило около 72%. Значительную часть – до 25% составляет фаза TiC , более мелкие октаэдрические кристаллы которой явно визуально идентифицируются на снимке (С) с большим увеличением.

На рис. 3.7 видно слоистое строение гексагональных частиц TiB_2 с террасами роста. Такого рода явление говорит, по-видимому, об автоэпитаксиальном механизме их роста и будет подробнее обсуждено ниже в разделе 3.5.

3.3 Кинетический анализ процесса синтеза TiB_2

Для проведения кинетического анализа процесса синтеза методом Коатса-Редферна и в программе Netzsch Thermokinetics использованы первичные экспериментальные данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, приведенные на рисунке 3.1. При этом анализировались данные, полученные в температурном интервале 1270÷1673К, где имеют место процессы, относящиеся непосредственно к синтезу TiB_2 .

3.3.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics

Исследование кинетики гетерогенных реакций – обычно многостадийных процессов – представляет собой сложную, комплексную задачу. В общем случае при описании сложных реакций параметр E_A в уравнении (2.2) является функцией энергий активации отдельных ее стадий. Величина E_A , характеризующая весь процесс, называется эффективной (эмпирической,

кажущейся). Величина эффективной E_d , рассчитанная для всего процесса, как правило, отличается от значений на каждой отдельной стадии. Определение кинетических параметров на отдельных этапах осложняется также влиянием других процессов, например, диффузия и/или протекание параллельных реакций. Особенно осложняет процедуру кинетического анализа таких процессов наличие нескольких превращений, принадлежащих последовательным температурным интервалам [99].

Использование прецизионного оборудования дифференциального термического анализа дает возможность с высокой точностью регистрировать данные термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. ПО Netzsch Thermokinetics позволяет проводить кинетический анализ ТГ- и ДСК-зависимостей наиболее распространенным модель-независимым методом Озавы-Флинна-Уолла.

На рис. 3.8 представлены линии изоконверсии, рассчитанные по ДСК-кривым (рис. 3.1)) методом Озавы-Флинна-Уолла для интервала температур 1300÷1673К. Данные ДСК более точно реагируют на изменения, имеющие место в образце при воздействии температуры, а, следовательно, более полно отображают особенности процесса синтеза. Как видно на рис. 3.1 монотонное снижение массы на ТГ-кривых выше 1300К, сопровождаются несколькими экзо-эффектами, особенно ясно выраженными при наименьшей скорости нагрева 5 К/мин.

На рис. 3.8, линия, соответствующая значению $\alpha=0,02$ при $T=1300\div 1320$ К, имеет значительный наклон, резко отличающийся от наклона других линий, образующих одну группу, и говорит о более высоких значениях энергии активации в момент начала реакции синтеза при очень малых α .

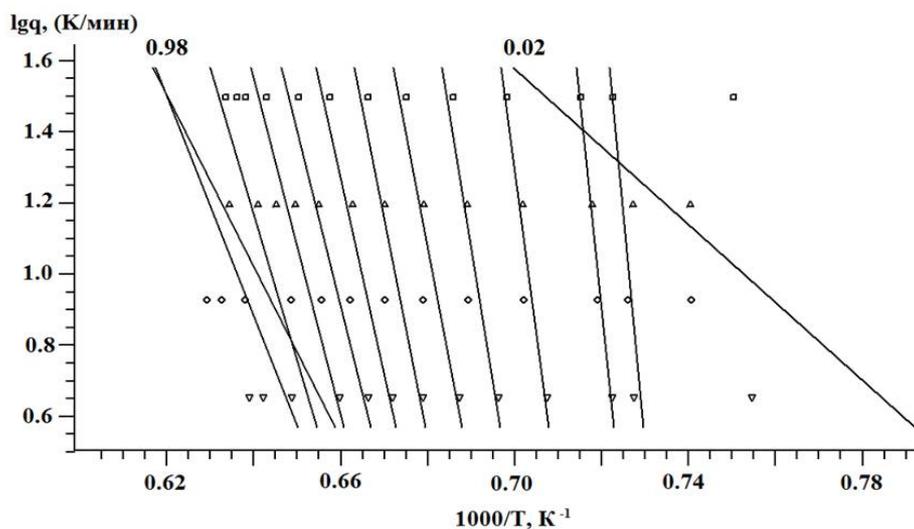


Рисунок 3.8 Линии изоконверсии, рассчитанные методом Озавы-Флинна-Уолла по ДСК для диапазона 1300÷1673К

В основной группе изоконверсионных линий рис. 3.8 наблюдается некоторое уменьшение их наклона с повышением температуры, что, соответствии с теорией метода, свидетельствует об изменении энергии активации в ходе роста температуры. В целом, их взаимное положение характеризует процесс как последовательность превращений, каждое из которых характеризуется определенной лимитирующей стадией.

На рис. 3.9 представлены графики зависимости изменения энергии активации от парциальной площади пиков ДСК – S_p , рассчитанные из графиков рис. 3.8.

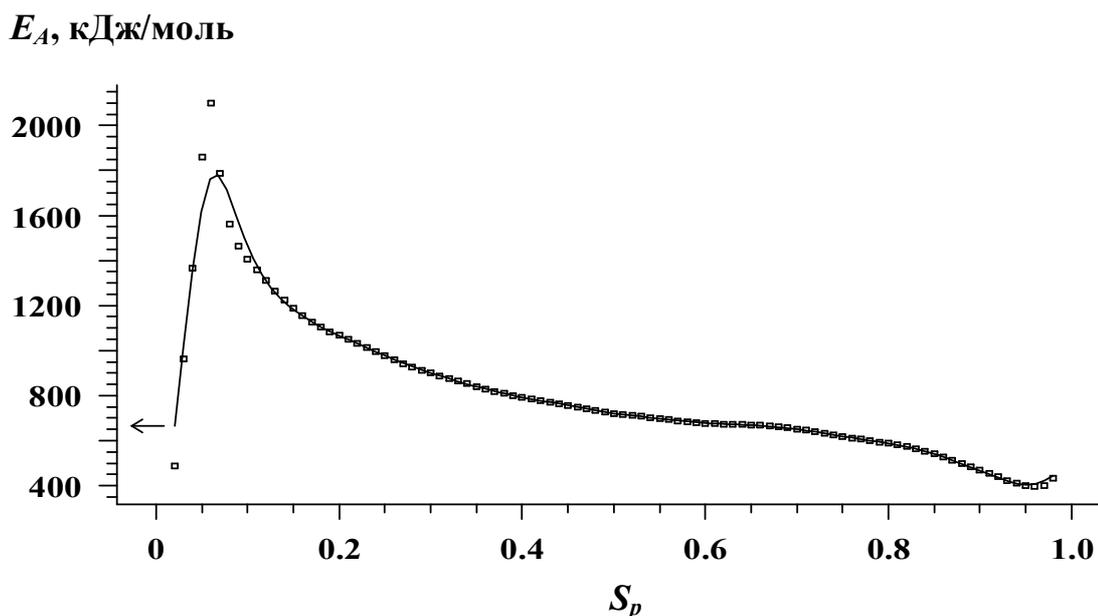


Рисунок 3.9 Энергия активации как функция парциальной площади пика ДСК

Как видно из рис. 3.9, величина E_A , рассчитанная по Озаве-Флинну-Уоллу, принимает очень высокие значения на начальных этапах процесса, значительно варьируется (500-1500 кДж/моль в интервале $\alpha=0,1-0,9$) и имеет тенденцию к снижению при повышении температуры. Это свидетельствует о том, что процесс состоит из последовательности этапов, имеющих разный активационный барьер или может включать параллельные стадии, кинетический вклад которых меняется с температурой.

3.3.2 Расчеты по эксперту моделей ПО Netzsch Thermokinetics

Расчеты с помощью эксперта моделей ПО Netzsch Thermokinetics по экспериментальным данным ТГ и ДСК, позволили оценить, что реакция синтеза в интервале 1300÷1673К имеет формальный порядок, близкий к первому ($n=1$). На рис. 3.10 приведены экспериментальные данные (точки) и базовые линии,

рассчитанные по модели реакции первого порядка.

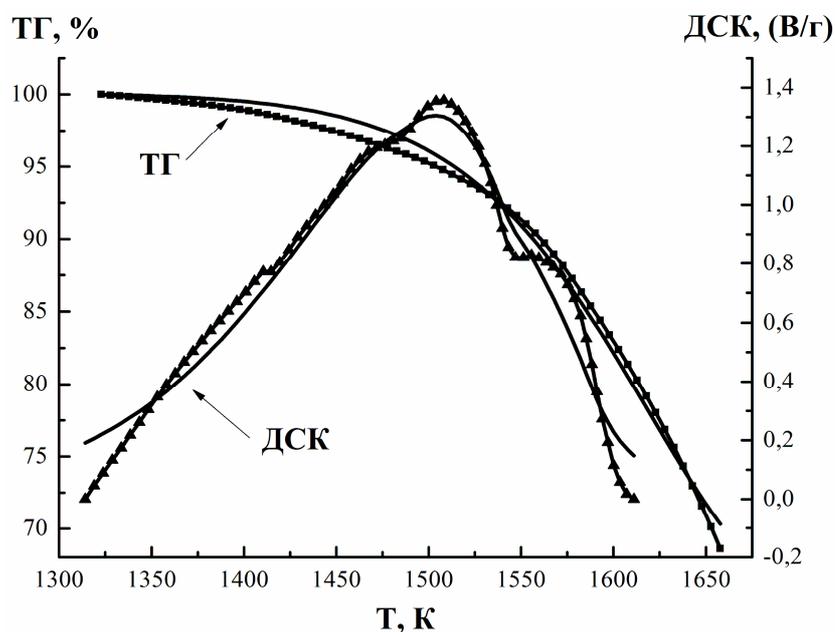


Рисунок 3.10 Экспериментальные зависимости $\Delta m, T$ (точки) и расчет по модели реакции первого порядка (сплошные линии) для ДСК и ТГ-данных термолиза исходной смеси

Как видно на рис. 3.10, экспериментальные данные ТГ и ДСК в указанном интервале температур, где наблюдаются процессы восстановления-синтеза, удовлетворительно совпадают с базовыми кривыми, соответствующими кинетическому уравнению модели реакции первого порядка (уравнение 2.6).

В табл. 3.3 приведены рассчитанные экспертом моделей Netzsch Thermokinetics значения эффективной энергии активации для каждой скорости нагрева и статистические критерии Фишера их оценки F и F_{crit} для рассматриваемого типа химического процесса, также рассчитанные программой. Видно, что во всех случаях $F < F_{crit}$, а это означает, что выбранная модель реакции первого порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные, о чем говорят значения коэффициента корреляции.

Таблица 3.3

Энергия активации процесса синтеза TiB_2 , рассчитанная в эксперте моделей Netzsch Thermokinetics (интервал 1270÷1673К) как реакция первого порядка

Скорость нагрева, К/мин	ТГ					ДСК				
	E_A , кДж/моль	F	F_{crit}	* σ	**R	E_A , кДж/моль	F	F_{crit}	* σ	**R
5	330	1	1,07	0,99	0,99	222	1	1,51	4,45	0,97
10	316	1	1,09	0,81	0,99	199	1	1,47	6,34	0,98
20	300	1	1,09	0,67	0,99	208	1	1,47	0,12	0,97
40	265	1	1,12	0,53	0,99	203	1	1,47	0,24	0,96

* σ – среднеквадратичное отклонение

**R – коэффициент корреляции

Значения эффективной энергии активации закономерно снижаются с ростом скорости нагрева образца и различаются на 60÷100 кДж/моль в зависимости от исходных данных (по ТГ или ДСК). В то же время, эти данные весьма значительно меньше величин E_A , полученных по Озаве-Флинну-Уоллу (рис. 3.9), где при средних величинах степеней превращения $E_A \cong 600 \div 800$ кДж/моль. Приемлемость изложенных данных будет обсуждена ниже в разделе о механизме синтеза. Но и в анализе простых процессов при этом значительно повышается качество приближения по сравнению с множественной линейной регрессией (на применении последней основаны расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics модель-независимым методом – Озавы-Флинна-Уолла). С этой точки зрения, эксперт моделей ПО Netzsch Thermokinetics ядром которого является многовариантная нелинейная регрессия, а в основе расчетов лежат кинетические уравнения $f(\alpha)$, характерные для твердофазных типов реакций, представляется более предпочтительным для анализа рассматриваемых процессов. Есть, однако, мнение, что применение данного метода к анализу

кинетики процессов, сопровождающихся образованием газообразных веществ, вносит погрешность в расчет эффективных значений E_A [100], что также необходимо принимать во внимание.

3.4.3 Анализ по методу Коатса-Редферна

Основываясь на результатах анализа данных ДСК методом нелинейной регрессии, анализ методом Коатса-Редферна проводили, полагая, что реакция синтеза (1.5) имеет первый формальный порядок. Исходя из этого, ТГ-данные (рис. 3.1), по которым производится анализ, представлены на рис. 3.10 в характеристических координатах по Коатсу-Редферну $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$,

где $f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ для $n=1$.

Вид полученных графических зависимостей является характерным для кинетического анализа данным методом. Весь диапазон полученных значений на графиках рис. 3.11 можно разбить два участка. Первый принадлежит короткому интервалу 1270÷1320К в самом начале реакции синтеза. На графических зависимостях, принадлежащих второму участку 1320÷1673К, можно выделить три диапазона данных (разделены сплошными косыми линиями), приблизительно соответствующих температурным интервалам: 1320÷1450К, 1450÷1560К и 1560÷1673К. В этих диапазонах значения аргумента неплохо укладываются на прямые линии. Кроме того, линейная аппроксимация выделенных диапазонов данных позволяет вычислить соответствующие величины эффективной энергии E_A для всех четырех скоростей нагрева каждого из трех участков, а также среднюю ее величину для температурного интервала 1320÷1673К (табл. 3.4).

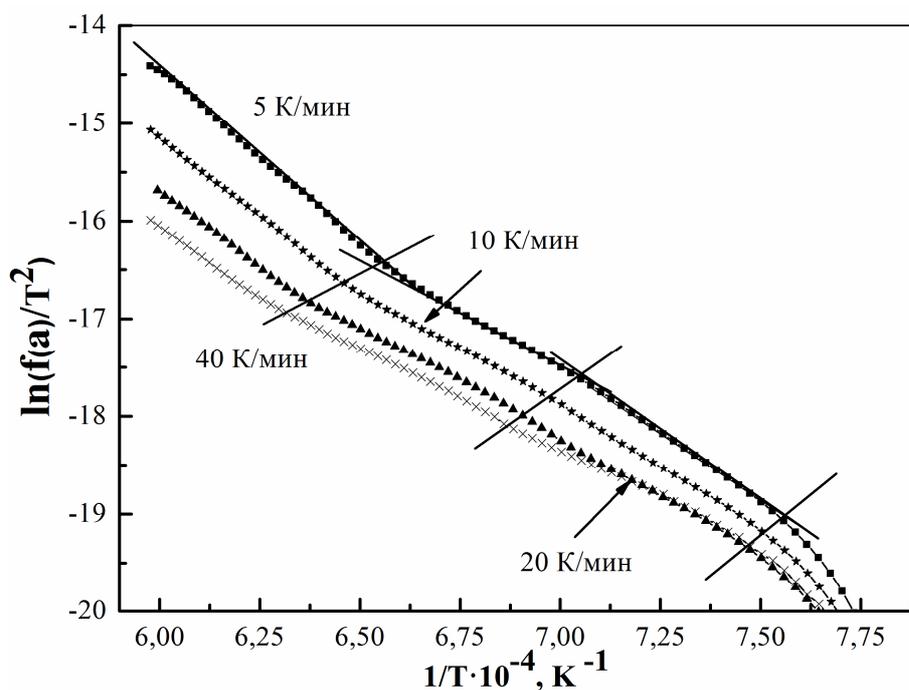


Рисунок 3.11 ТГ-кривые в характеристических координатах по Коатсу-Редферну для температурного интервала 1270÷1673К

Таблица 3.4

Значения энергии активации синтеза TiB_2 по Коатсу-Редферну

Температурный интервал	E_A , кДж/моль			E_A , кДж/моль (эффективная)
	1320÷1450К	1450÷1560К	1560÷1670К	1320÷1670К
5 К/мин	235±1	194±2	296±1	241
10 К/мин	211±1	186±1	268±1	221
20 К/мин	194±1	176±1	257±1	209
40 К/мин	161±2	172±2	231±4	188
E_A , кДж/моль (средняя)	224±1	182±1	263±1	223

Из приведенных в табл. 3.4 результатов расчетов, видно, что значение E_A с ростом температуры изменяется сложным образом. Величина E_A падает с 220 кДж/моль в интервале 1320÷1450К до 180 кДж/моль в области $T=1450÷1560К$, а

затем возрастает до 260 кДж/моль. При этом наблюдается некоторое снижение величины E_A при увеличении скорости q . Эффективная энергия активации для всего температурного интервала 1320÷1673К составила 224 кДж/моль, что близко к значениям, полученным по данным ДСК методом Озавы-Флинна-Уолла (табл. 3.3).

Таким образом, величины энергии активации, полученные обработкой экспериментальных данных по Коатсу-Редферну, находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными в эксперименте моделей. Их изменение с температурой и скоростью нагрева характеризует синтез диборида титана как сложный процесс, включающий ряд гетерогенных химических превращений, осложненных транспортными явлениями в газовой и конденсированных фазах.

Рассмотрим применение полученных результатов к анализу механизма синтеза диборида титана, в дополнение к имеющейся информации по этому вопросу, изложенной в главе 1.

3.5 Макромеханизм синтеза TiB_2

Синтез TiB_2 по реакции (1.5) при пониженных температурах представляет собой сложный процесс, состоящий из последовательно протекающих реакций.

На всех ТГ-зависимостях рис. 3.1 выше 1270К наблюдается ускорение снижения массы, сопровождаемое несколькими относительно слабо выраженными тепловыми эффектами, воспроизводимыми при повторных экспериментах. Эти эффекты, очевидно, соответствуют определенным химическим стадиям сложного механизма гетерогенного процесса восстановления оксидов и последующего синтеза TiB_2 .

В разделе 1.3.1.1, где рассмотрены литературные данные, касающиеся КТС-синтеза TiB_2 , утверждается, что в системе Ti-B-O-C процесс начинается с

восстановления TiO_2 , инициация которого происходит на поверхности углерода ниже $1170\div 1270K$ и продолжается вплоть до $1670K$ по реакции (1.6). Процесс восстановления рутила углеродом, подробно рассмотрен в указанном разделе. По данным авторов [108], его энергия активации $E_A \approx 250$ кДж/моль при $T > 1370K$. Рассчитанные наши значения методом Коатса-Редферна в интервале $T = 1320\div 1450K$ составляют около 224 кДж/моль (табл. 3.4), что близко к литературным данным и позволяет отождествить протекающий здесь процесс с восстановлением диоксида титана.

Кинетические расчеты показали, что в интервале $1450\div 1560K$ происходит снижение значений энергии активации до ≈ 182 кДж/моль (табл. 3.4). Это дает основание предположить, что восстановление TiO_2 углеродом до устойчивых форм его оксидов – Ti_3O_5 ($1420\div 1450K$) и затем до Ti_2O_3 ($1450\div 1470K$) лимитирует процесс, как и дальнейшее формирование промежуточных из Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

Синтез TiB_2 непосредственно имеет место выше $1560K$ и сопровождается повышением активационного барьера в интервале $1560\div 1673K$. По результатам микроскопии продуктов синтеза (п. 3.2) замечено, что с увеличением времени синтеза растет средний размер частиц продукта, который многократно превышает размеры исходного порошка диоксида титана. По-видимому, формирование крупных, ограненных кристаллов TiB_2 происходит через этап первичного образования предсинтетических кластеров за счет объединения мелких шарообразных частиц [69]. Дальнейший рост кристаллов диборида, как было отмечено в пп. 3.2, предположительно происходит по эпитаксиальному механизму, посредством транспорта компонентов, содержащих бор и титан, через газовую фазу.

Газообразные борирующие агенты B_2O_2 , BO продуцируются при повышенных температурах в системе B_2O_3-C [61,108], а в присутствии даже следовых количеств влаги газовая фаза пополняется за счет летучести

стабильного при высоких температурах HVO_2 [64]



Это позволяет предположить, что диборид титана образуется за счет реакции оксикаридов и газообразного B_2O_2 , выступающего в качестве источника бора. При $n+m=1$ реакцию можно записать



В некоторых работах [87,109] авторы предполагают, что B_2O_3 также может реагировать с углеродом с образованием карбида B_4C по реакциям (1.23) и (1.24), который в следовых количествах присутствует в продуктах синтеза TiB_2 в ходе карботермического восстановления смеси TiO_2 и B_2O_3 . Однако термодинамические расчеты, приведенные в работе [37], свидетельствуют, что образование карбида бора в исследуемом интервале $1270\div 1673\text{K}$ маловероятно.

Общая схема механизма карботермического синтеза, в частности, последовательность превращений соединений титана при пониженных температурах и соответствующие энергии активации E_A , кДж/моль в сравнении с литературными данными представлены на рис. 3.12.

При рассмотрении предполагаемого эпитаксиального механизма роста кристаллов TiB_2 , на данный момент не представляется возможным однозначно определить вещество-переносчик Ti . В ряде наших экспериментов TiBO_3 зафиксирован в небольших концентрациях, а авторы [32] обнаруживали его в количестве до 80-90% после 1 ч термообработки смеси $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ при температурах от 1000K до $\sim 1400\text{K}$, что дает основание предполагать его важную роль в механизме синтеза. Авторы [33] считают, что начальной стадией процесса является превращение (1.28).

Однако в работе [108] полагают, что зафиксированный ими TiBO_3 формируется в интервале $910\div 1270\text{K}$ по реакции



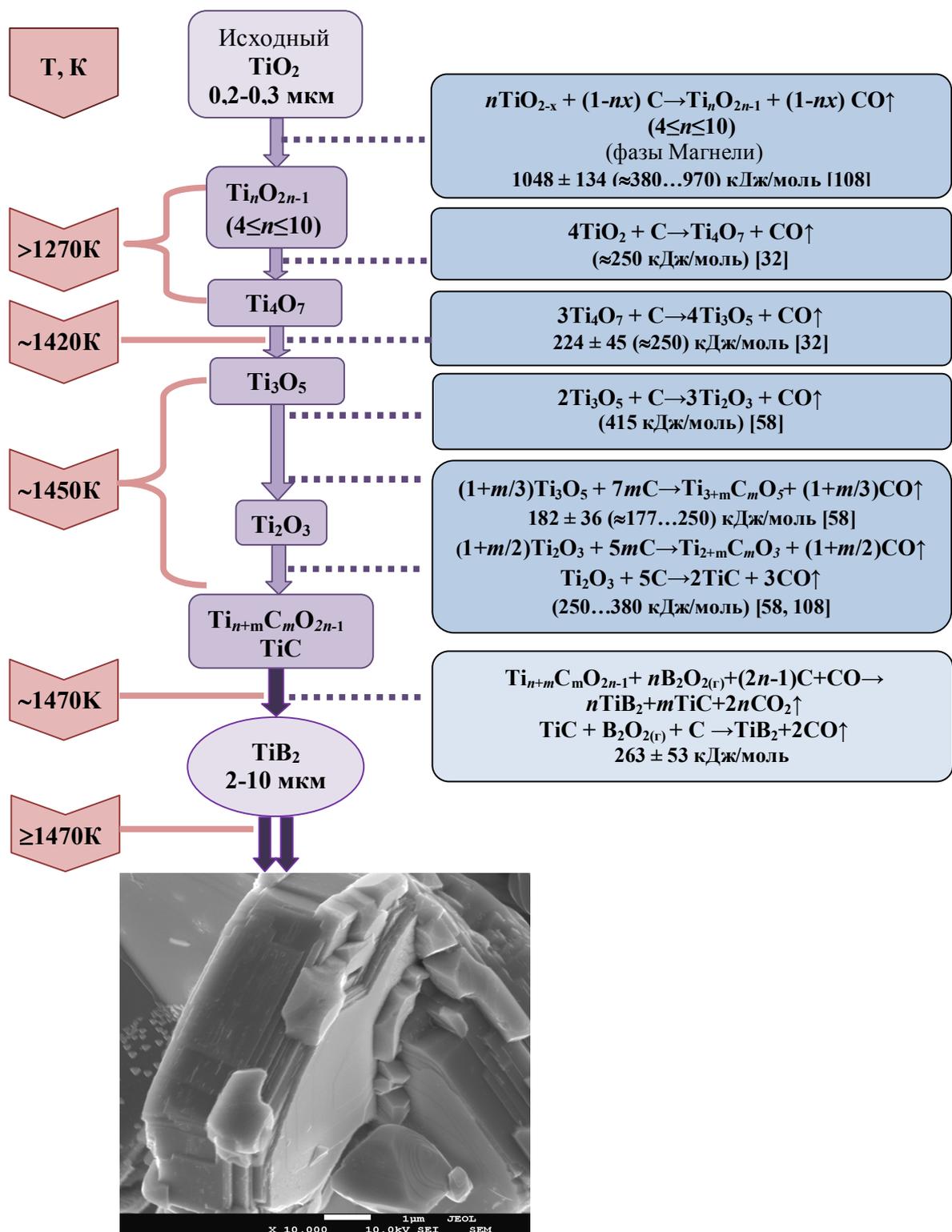


Рисунок 3.12 Последовательность превращений соединений титана в процессе КТС TiB₂ при пониженных температурах и соответствующие энергии активации E_A в сравнении с литературными данными

Полученное в [108] значение энергии активации для реакции (3.5) составляет 28 кДж/моль, что, как считает автор, говорит о диффузионных ограничениях процесса, протекающего с участием жидкого V_2O_3 . Это предположение экспериментально подтверждено в [28], где авторы фиксировали синтез бората в смеси $TiO_2-V_2O_3$, однако реакция была медленной, а ее выход был мал.

Принимая во внимание, что атомное соотношение титана и бора в борате $TiVO_3$ (1:1) недостаточно для формирования TiB_2 , следует предположить участие дополнительных источников бора, а реакция (3.5) с газообразным источником бора V_2O_2 , VO более результативна. По-видимому, установленным соединением-переносчиком титана через газовую фазу можно считать на настоящий момент только борат титана.

ГЛАВА 4 Результаты и их обсуждение. Окисление порошков TiB_2

Взаимодействие TiB_2 в составе катодного композита с воздухом – один из основных окислительных процессов, которым подвергается катодный материал. Стабильность функциональных свойств катодного изделия в значительной степени определяется стойкостью TiB_2 в контакте с воздухом. Высокая же его стабильность к окислению обычно декларируется в отношении плотной диборидной керамики и поэтому сильно преувеличена, когда такие результаты переносят на порошки или порошковые композиты. Несмотря на опубликованные в литературе сведения об окислении TiB_2 , остаются открытыми вопросы, касающиеся механизма процесса и кинетических закономерностей. Фундаментальный интерес с этой точки зрения, представляет также возможное участие в окислительном процессе и в процессе карботермического синтеза диборида одних и тех же промежуточных химических соединений, в частности бората титана.

4.1 Термические процессы окисления порошков TiB_2

В данной главе рассмотрены результаты серии окислительных экспериментов на порошках диборида титана с различной предысторией, проведенных как в условиях постоянного линейного повышения температуры, так и при изотермическом экспонировании.

4.1.1 Окисление порошков TiB_2 в изотермических условиях

На рис. 4.1 приведены первичные ТГ-кривые изменения массы образцов, полученные в результате серии окислительных экспериментов на применяемых

в работе СВС и КТС порошках TiB_2 . Начальные участки кривых, параллельные оси времени, отражают время нагревания образца до температуры эксперимента с заданной скоростью в аргоне.

Как видно, хотя в целом характер кривых схож для обоих типов порошков, последовательность термограмм, отражающая рост скорости взаимодействия с повышением температуры, не совпадает с последовательностью повышения температуры изотермической выдержки. При некоторых температурах кривые немонотонны, а в определенной области наблюдается понижение скорости с ростом температуры.

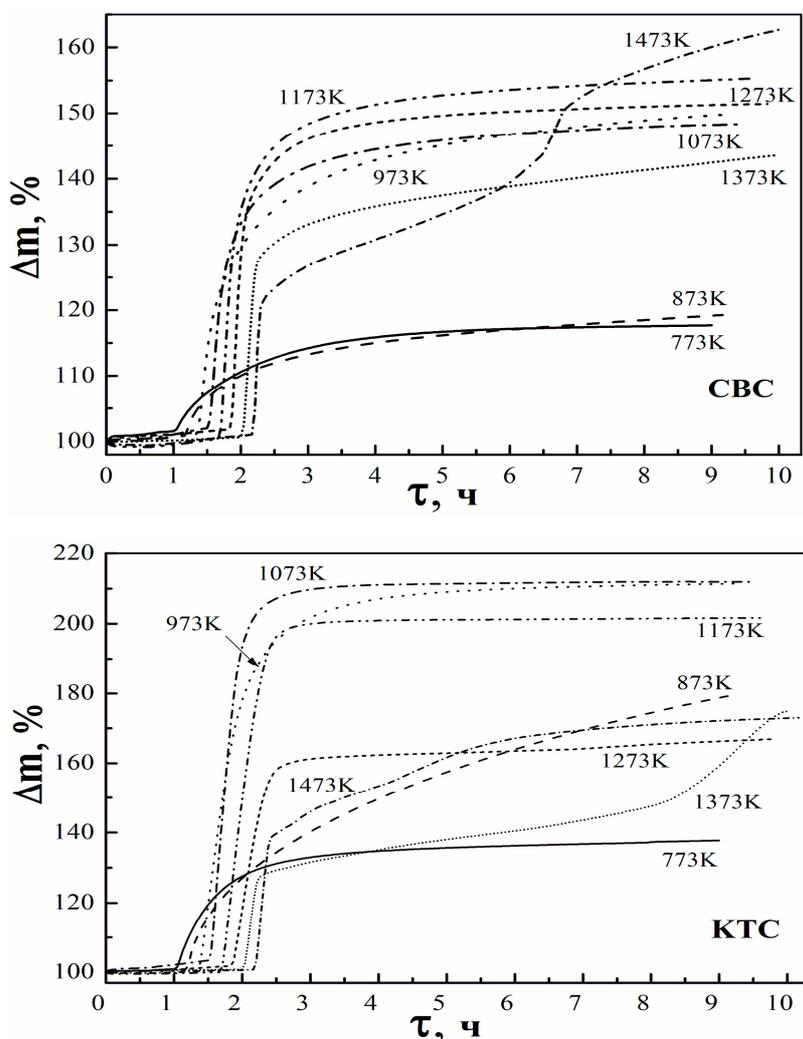


Рисунок 4.1 Первичные ТГ кривые 8 ч изотермического окисления СВС- и КТС-порошков TiB_2 для диапазона $T=773\div 1473K$

Для более удобного рассмотрения происходящих термических процессов, результаты, относящиеся к сегменту изотермической выдержки, за вычетом периода нагревания в аргоне, пересчитаны и представлены на рис. 4.2 в виде кинетических зависимостей степени превращения от продолжительности процесса экспонирования на воздухе.

Степень превращения вычисляли, исходя из предположения полного окисления диборида ($\alpha=1$) в соответствии с уравнением реакции (1.28) и соотношения (2.3), где $m_{\infty}=2,14$ – конечное значение после полного окисления.

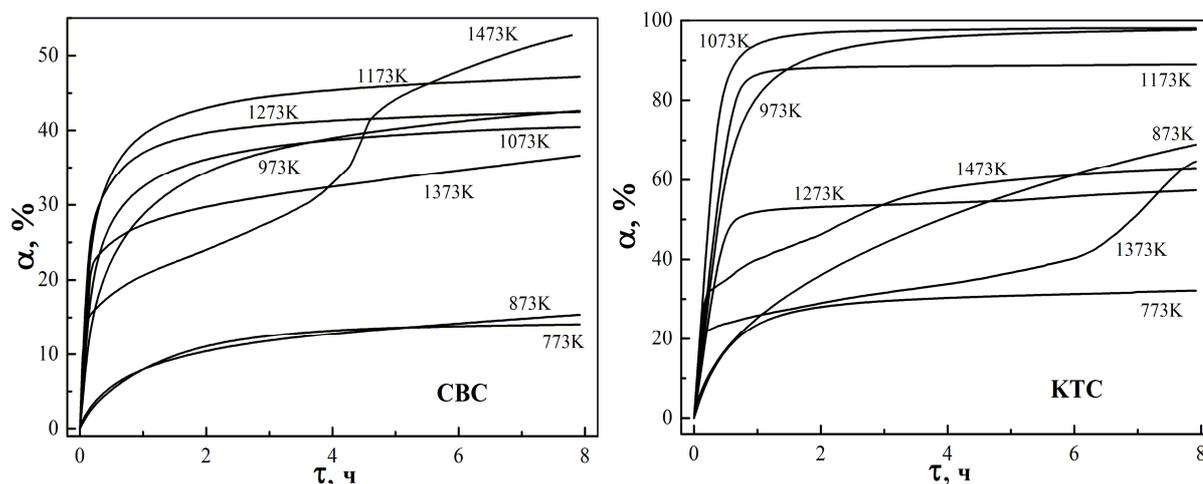


Рисунок 4.2 Кинетические кривые окисления СВС и КТС порошков TiB_2 (сегмент изотермической выдержки)

На СВС-порошке первоначальный интенсивный рост массы с момента взаимодействия порошкового образца с воздухом до $\tau=0,5-1$ ч сменяется медленным, монотонным нарастанием в течение последующих измерений, кроме опытов при температуре 1473К. Начальный прирост величины Δm у КТС-порошка приблизительно в два раза больше, чем у СВС и, кроме того, при некоторых средних температурах изучаемого интервала (1073К, 1173К) дальнейшего увеличения массы не происходит. Данные по относительному

изменению массы $m/m_0 \cdot 100 = \frac{m_\tau - m_0}{m_0} \times 100$ и значений α , при соответствующей

температуре на время окончания эксперимента, приведены в табл. 4.1.

Следует отметить, что в области температур около 973÷1173К наблюдается наиболее эффективное окисление обоих порошков, причем, уже через 1 ч полному окислению подвергается 25÷35% первоначальной массы образца СВС и порядка 80÷90% КТС-порошка. Принимая во внимание возможность испарения некоторой части одного из продуктов окисления (B_2O_3) при использовании в экспериментах неосушенного воздуха [85], можно сделать вывод, что за время 1-2 ч при 973÷1173К окисление КТС-порошка приближается к полному. Авторы [86] в аналогичных экспериментах регистрировали заметное испарение борного ангидрида уже выше 1020К.

Процесс на СВС-порошке растянут в более широком интервале из-за низкой дисперсности и, возможно, определенного влияния примесного фона, изменяющего кислородопроницаемость оксидного слоя.

Таблица 4.1

Относительное изменение массы образцов $\frac{m}{m_0} \cdot 100$, % и степени превращения α

после 8 ч изотермического окисления при указанных температурах

Т, К		773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473
TiB ₂ (СВС)	$\frac{m}{m_0} \cdot 100$	16,1	18,4	48,4	46,4	55,0	49,6	42,9	61,2
	α	0,14	0,15	0,43	0,40	0,47	0,43	0,37	0,53
TiB ₂ (КТС)	$\frac{m}{m_0} \cdot 100$	36,8	78,5	110,9	108,6	101,7	65,1	74,0	72,2
	α	0,32	0,69	0,99	0,98	0,89	0,57	0,65	0,63

Анализ изотерм, полученных при 773К на обоих порошках, показал, что в интервале 3-4 ч окисления экспериментальные точки удовлетворительно описываются параболической зависимостью, что дает возможность

приблизительно оценить время полного окисления: порядка 450 суток – для порошка СВС и около 45 суток – для КТС. Таким образом, даже при такой низкой температуре длительность полной окислительной деградации порошков TiB_2 в контакте с воздухом несравнимо меньше срока службы электролизера.

Известные данные также подтверждают такой вывод: наблюдения окарины, образующейся при 1073К на диборидной керамике в воздухе, показывают, что ее толщина h достигает 50 мкм за 10 ч окисления, а оценка величины h по опытным данным прироста массы за 1 ч приводит к $h \approx 3-4$ мкм [88], что свидетельствует о возможности полного окисления мелких фракций и порошков размером менее 5 мкм при указанной температуре.

Образцы порошков, окисленные в течение 1 ч, подвергли рентгенофазовому анализу. Количественная оценка фазового состава (табл. 4.2) подтвердила, что при 1073К окисление обоих порошков происходит более глубоко, чем при 1273К, а КТС-порошка – более глубоко, чем образцов СВС. Наряду с продуктами-оксидами TiO_2 и $TiVO_3$, а также и другими, в том числе неидентифицированными примесями, определяется значительное количество диборида. Следует заметить, что реальное количество TiB_2 в образцах несколько меньше, т.к. в расчете фазового состава не учтен борный ангидрид, присутствующий в стеклообразном состоянии и фиксируемый на рентгенограммах в виде гало.

Таблица 4.2

Оценка фазового состава (мас.%) окисленных (1 ч) порошков

Порошок	Т, К	TiB_2	TiO_2	$TiVO_3$	Другие
СВС	1073	55	27	3	15
	1273	66	5	10	19
КТС	1073	32	59	6	3
	1273	43	38	16	3

На рис. 4.3 отдельно представлены термограммы изотермических кривых окисления при $T=1373\text{K}$ и 1473K (КТС) и $T=1473\text{K}$ (СВС), имеющих сложный вид с двумя ступенями на ТГ-кривых, вместо одной ступени при других значениях T . Время нагрева и выдержки в аргоне на графиках исключено.

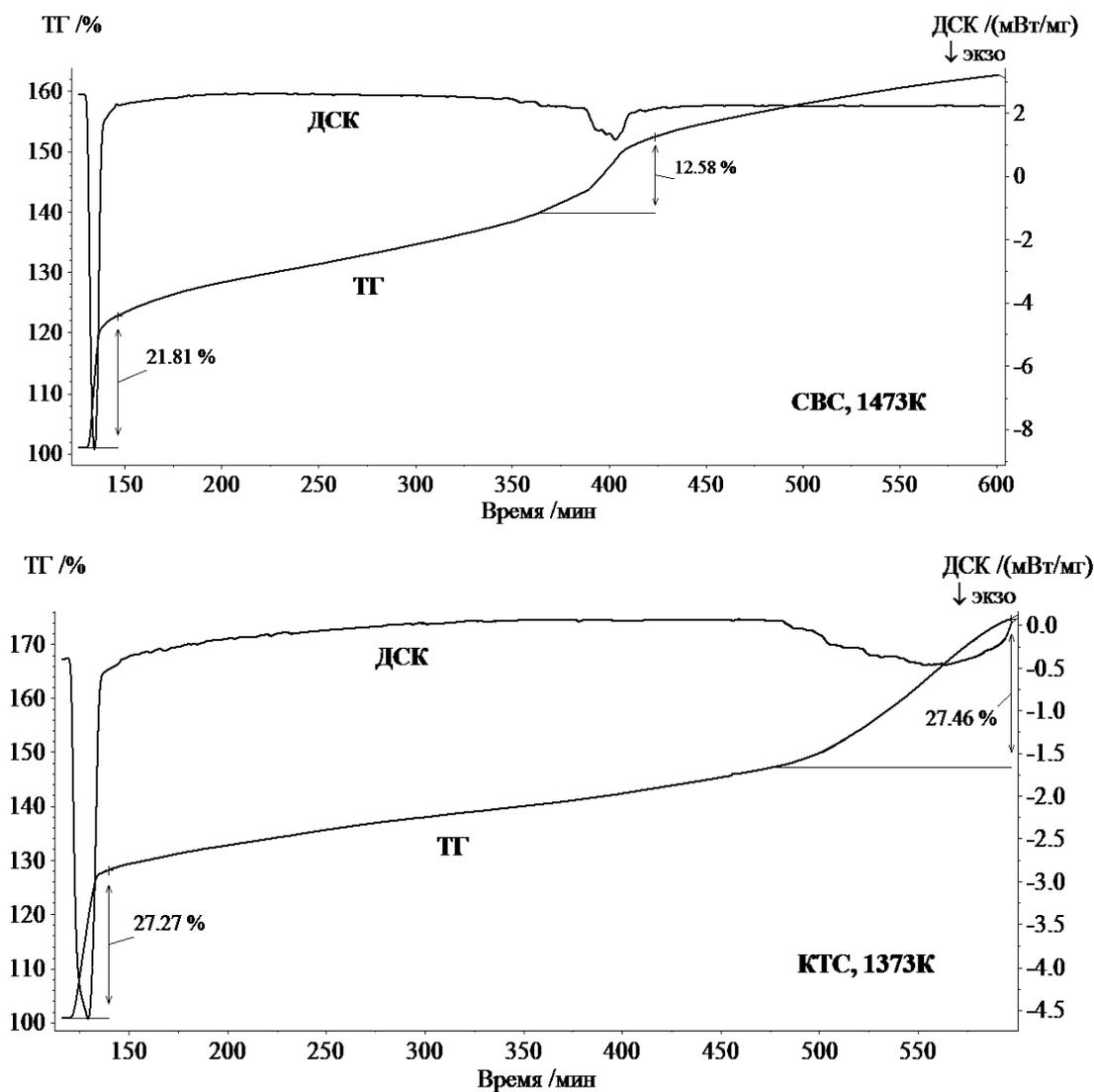


Рисунок 4.3 Термограммы изотермического окисления порошков TiB₂

Вторая ступень ускоренного роста массы на КТС-порошке регистрируется позже, она слабо проявляется уже при $T=1273\text{K}$, а эффект более растянут. Прирост величины Δm – около 27% против 13% на СВС.

Каждой ступени интенсивного прироста массы образца соответствует

экзотермический эффект, что позволяет однозначно связать их с процессами окисления. Начальный резкий прирост массы на термограммах при всех изученных температурах можно объяснить окислением, которому подвергается практически незащищенная поверхность и, в первую очередь, самые мелкие фракции, имеющие наибольшую удельную поверхность, а на более крупных формируется оксидный слой, состав, структура и защитные свойства которого определяются температурой эксперимента.

Рассмотрим возможные причины появления второй ступени на термограммах. Авторы [110] считают, что при температурах выше 1273К гексагональным частицам TiB_2 размером более 15 мкм присуще образование микротрещин. Появление второй ступени прироста массы можно было бы связать с этим явлением, за счет которого появляется свежая, интенсивно окисляющаяся поверхность. Такое объяснение в данном случае не представляется обоснованным, принимая во внимание существенное различие в дисперсности и микроструктуре обоих изучаемых порошков. Более рациональной кажется возможность растрескивания защитного слоя окалины.

Рассмотренные результаты свидетельствуют, что при высокой температуре ($>1300K$) на частицах порошка быстро формируется тонкий, но эффективно защищающий TiB_2 от окисления поверхностный слой TiO_2 с низкой кислородной проводимостью, по-видимому, почти не содержащий оксида бора (коэффициент диффузии кислорода в расплаве B_2O_3 при $900^\circ C$ составляет около $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а в рутиле при $1000^\circ C$ – только $10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ [64]). Однако в дальнейшем с ростом толщины этот слой растрескивается в результате спекания и различия коэффициента термического расширения с основой и хуже препятствует окислению.

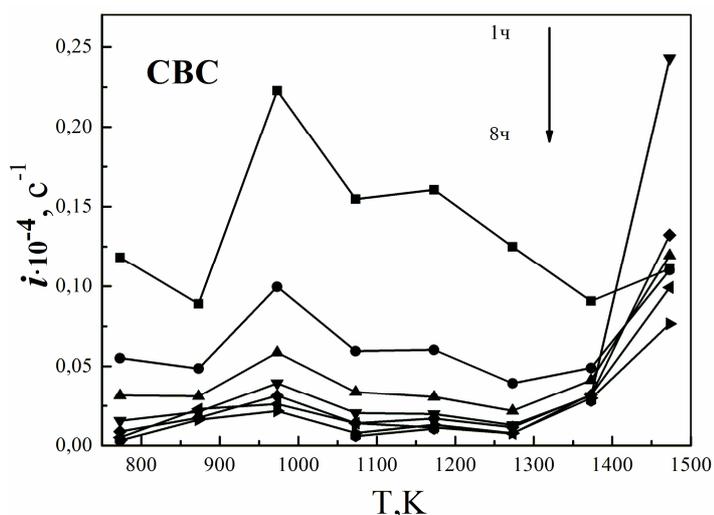


Рисунок 4.4 Влияние температуры на скорость окисления (моменты времени 1, 2, 3,...8 ч)

Не только последовательность кинетических кривых окисления порошков (рис. 4.2), но и скорость процесса демонстрируют сложный, немонотонный характер. На рис. 4.4 показаны рассчитанные по изотермам значения i в моменты времени, начиная от 1 до 8 ч, с интервалом 1 ч для всех температур. Здесь явно проявляется максимум около 970К и более слабо – около 1170К, а также значительный рост скорости около 1400К. В целом, графики подтверждают вышеприведенные рассуждения о существенных изменениях защитной способности окалины с ростом температуры и согласуются с данными РФА (табл. 4.2). Аналогичный характер имеет график для порошка КТС.

Качественно похожие результаты по последовательности кинетических кривых получены на порошках в работе [65], а также на спеченных пористых образцах [112] (при температуре 500°C зафиксировано значительно более интенсивное окисление, чем при 700°C). В то же время, на монолитной керамике TiB_2 этого явления не отмечено, т.е. с увеличением температуры обычно монотонно растет и скорость процесса [63,64,85]. Возможно, это

связано с недостаточной точностью окислительных экспериментов на образцах с малой удельной поверхностью. Этим, вероятно, вызвано также существенное различие полученных в работах [63,64,85] значений энергии активации процесса: 160-230 кДж/моль (в температурном интервале до 900÷1000°С) и 40-120 кДж/моль (выше 900÷1000°С).

4.1.2 Окисление порошков TiB₂ в динамических условиях

Ряд экспериментов по исследованию поведения КТС- и СВС-порошков TiB₂ проводили в динамических условиях при различной скорости нагревания. На рис. 4.5 представлены экспериментальные результаты термического анализа окисления порошков TiB₂ в воздухе в виде ТГ- и ДСК-зависимостей.

Температура начала окисления составляет около 700К, что совпадает с литературными данными [64,110,112]. Так же, как и в случае результатов изотермических экспериментов, значения Δm отличаются у изучаемых порошков приблизительно в два раза, что является следствием существенных различий в их дисперсности и морфологии, а также примесном фоне.

По достижении максимальной температуры опыта 1673К прирост массы закономерно различается и составляет, соответственно, около 45% для СВС-порошка и ≈100% – для КТС, что близко к полному окислению TiB₂ до высших оксидов ($m_{\infty}=114\%$) по уравнению (4.2). При этом, как видно на рис. 4.5, достижение максимальной Δm с наименьшей скоростью нагрева 5 К/мин имеет место уже при 1200К, и дальнейшее повышение температуры не влечет увеличение массы. Термограммы, полученные при более высоких скоростях нагрева 10 и 20 К/мин, характеризуются приростом массы на протяжении всего эксперимента.

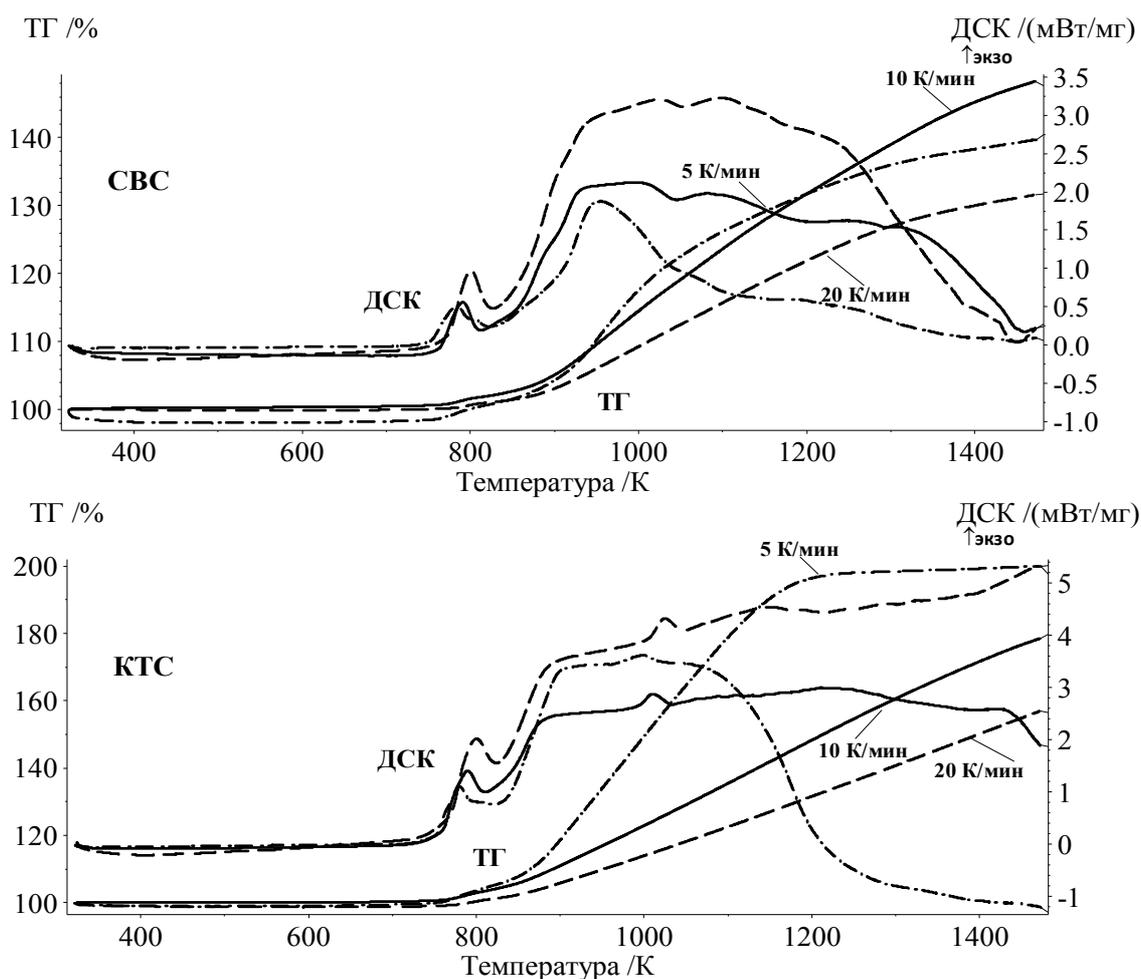


Рисунок 4.5 Термограммы окисления СВС и КТС-порошков в воздухе

Сложный механизм окисления и его изменение с температурой отражают ДСК-кривые, которые имеют одинаковый характер с несколькими экзотермическими эффектами около 800 и 1000К. Зависимости имеют характерные особенности окислительного процесса TiV_2 в согласии с проведенными ранее исследованиями [65,66,113]. Они сопровождаются соответствующими ступенями и ускорениями изменения массы на ТГ-кривой. Фиксируется также ряд более слабых и размытых эффектов около 1070К, 1300К, 1500К.

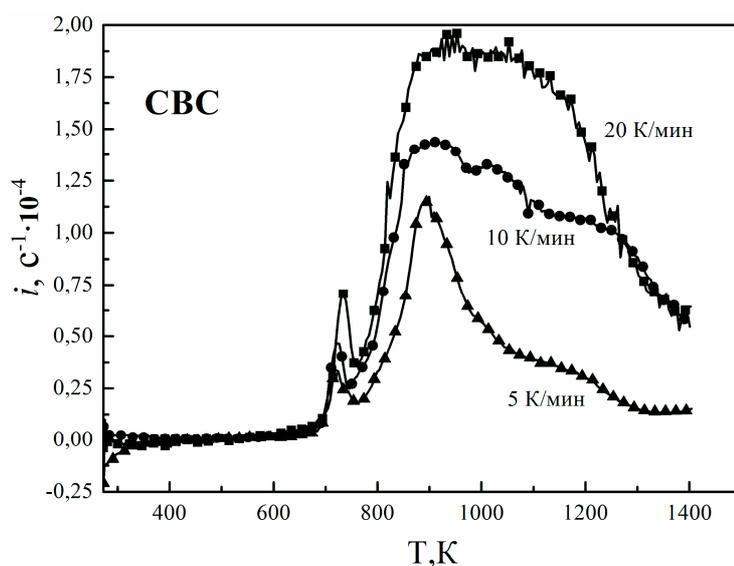
Известно [51], что при тщательном обезвоживании V_2O_3 и измерительной аппаратуры препарат имеет низкое давление пара ($2,6210^{-7}$ атм при 1300К). Но

оно возрастает на несколько порядков величины в присутствии даже следовых количеств воды. Основное испарение в этом случае происходит за счет летучести стабильного при высоких температурах HVO_2 , образующегося по реакции



Указанное общее давление пара над оксидом бора обеспечивает равновесную скорость испарения $2,74 \cdot 10^{-6}$ г/см²с [48], которая может обеспечить наблюдаемое уменьшение массы образцов. Тем более это вероятно в неосушенном воздухе (например, авторы [85] в аналогичных экспериментах регистрировали заметное испарение борного ангидрида выше 1020К).

На рис. 4.6 представлены зависимости скорости процесса $i = \Delta\alpha/\Delta\tau$ от температуры.



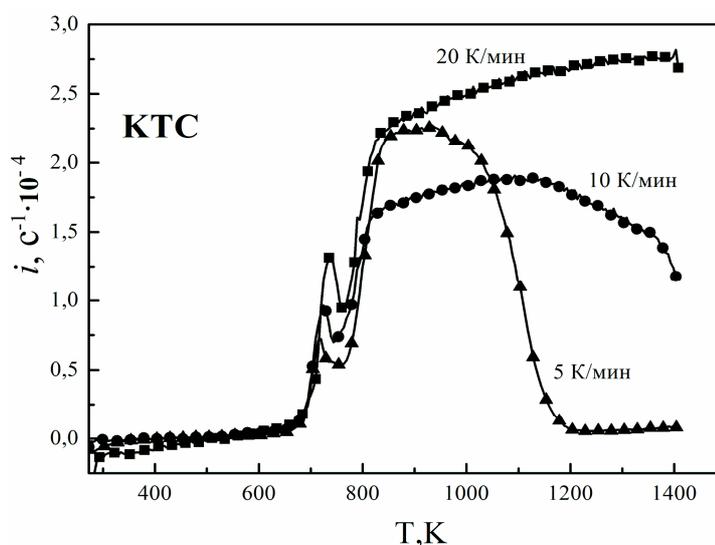


Рисунок 4.6 Зависимость скорости окисления порошков TiB_2 от температуры и скорости нагревания

На зависимостях рис. 4.6 видно, что ускорение прироста массы начинается при $T=700\text{K}$ у обоих порошков, связанное с началом плавления борного ангидрида. Однако уже по достижении $T \approx 770\text{K}$, скорость снижается и при $800 \div 900\text{K}$ наблюдается ее интенсивный рост, с максимумом $\approx 900\text{K}$. Выше этой температуры, в интервале $973 \div 1273\text{K}$, также как и для зависимостей рис. 4.4, скорость процесса снижается. Несмотря на монотонный ход ТГ-кривой, присутствие экзоэффектов на рис. 4.5 свидетельствует об процессах, протекающих при $T=973 \div 1273\text{K}$. Так как, скорость окисления на этом температурном участке снижается, то по-видимому, аналогично изотермическим экспериментам, их появление можно связать с образованием бората титана.

Для оценки взаимодействия порошка TiB_2 с газовой фазой, содержащей малое количество кислорода (товарный аргон, ГОСТ 10157-79, первый сорт, объемная доля Ar не менее 99,987%, объемная доля O_2 не более 0,002%), проведен термический анализ образцов, находящихся в закрытом крышкой и открытом тигле (рис. 4.6)

Оба порошка показали аналогичные результаты. В закрытом объеме во всем диапазоне температуры наблюдается весьма слабый прирост массы. Образцы в открытом тигле не только существенно прибавляют в весе (до 4-5% за ~1 ч нагрева от 800 до 1473К), но и имеют характерные ДСК-сигналы около 790, 880 и 1000 К, относящиеся к процессу окисления [113].

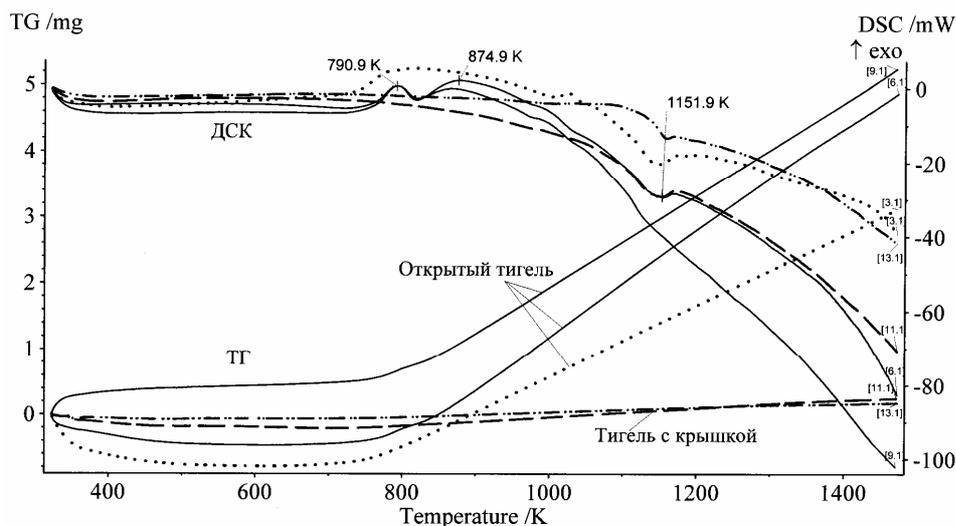


Рисунок 4.7 Термограммы СВС- и КТС-порошков TiB_2 в аргоне в открытом и закрытом крышкой тигле (термограммы КТС – точечный пунктир и штрихпунктир с двумя точками)

Из изложенного следует, что при доступе воздуха порошки диборида титана окисляются интенсивно уже при относительно невысоких температурах 800–1000К: мелкие порошки с размером частиц до 5 мкм полностью превращаются в оксиды за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – от десятков часов до десятков суток.

Таким образом, в случае использования катодных изделий из безуглеродных смачиваемых композитов, например TiB_2/Al_2O_3 , отдельные части которых находятся при повышенной температуре в контакте с воздушной средой, их окислительная деградация – вопрос не слишком длительного времени. Это время определяется кинетикой транспорта кислорода по пористой

структуре к внутренним областям изделия. Присутствие O_2 во внешней рабочей атмосфере катода даже при таком малом содержании, как $10^{-3}\%$, может быть причиной заметной окислительной деградации, не катастрофичной лишь в течение ограниченного времени эксплуатации.

Для потери смачиваемости катода не требуется полной окислительной деградации диборидного компонента в катодном композите. Это тем более очевидно для композитов, содержащих TiB_2 в количестве, близком к минимально необходимому для надежного смачивания – 30-40%. Уже после окисления половины диборида смачиваемость катода оказывается под вопросом, а с учетом ускоренного окисления мелких фракций это должно наступить еще раньше. Поэтому, для стабильной работы порошкового смачиваемого катода, сравнимой по продолжительности со сроком службы электролизера, необходимо применение специальных мер, а именно при кардинальном ограничении доступа кислорода в рабочее пространство и внутреннюю поровую структуру композита.

4.2 Кинетический анализ результатов окислительных экспериментов

Проведем кинетический анализ приведенных результатов окисления с целью определения параметров формальной кинетики окислительных взаимодействий, пользуясь методами, использованными в главе 3.

4.2.1 Расчеты в ПО Netzsch Thermokinetics

На рис. 4.8 представлены линии изоконверсии для обоих типов образцов. Видно, что наклон линий, дающий величину энергии активации процесса, с ростом α_r изменяется, но не существенно. Это может свидетельствовать, что

процесс окисления, соответствующий реакции (1.28) является одностадийным, однако осложнен явлениями, имеющими место при твердофазных превращениях, в частности, диффузией и/или адсорбцией.

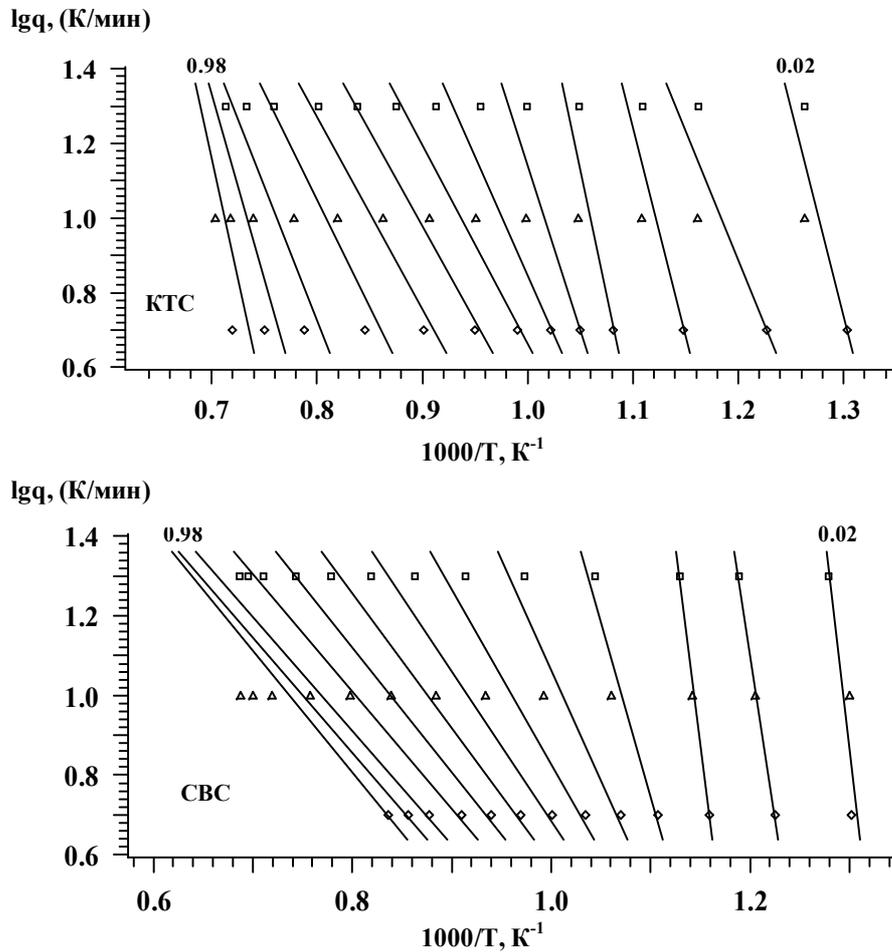


Рисунок 4.8 Линии изоконверсии окисления TiB_2

Графические зависимости E_A, α_r изображены на рис. 4.9. Энергия активации процесса при низких степенях α_r в начале реакции резко снижается, достигая минимума около $\alpha_r=0,06-0,07$, а затем существенно возрастает, проходит максимум при $\alpha_r=0,1-0,2$ и далее снижается по мере расходования диборида и накопления продуктов. Как видно, энергия E_A изменяется в широком диапазоне величин от 300 кДж/моль (СВС) и 390 кДж/моль (КТС), характерных для химических превращений, до ~ 50 и 20 кДж/моль, что более

характерно для процессов, лимитируемых диффузией.

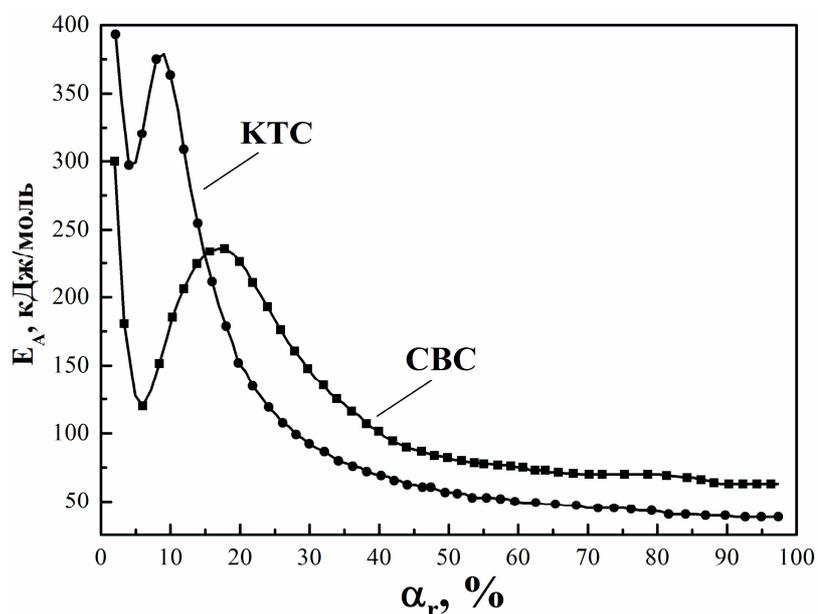


Рисунок 4.9 Изменение энергии активации в функции относительной степени превращения

С помощью эксперта моделей ПО Netzsch Thermokinetics оценен формальный порядок n процесса окисления TiB_2 . На рис. 4.10 в координатах α_r, T изображены базовые модельные линии, рассчитанные из предположения $n=1$, и экспериментальные данные (точки). Как видно, опытные данные хорошо укладываются на расчетные зависимости. Для всех кривых значения $F_{crit}=1,31-1,32$, в то время как величины критерия F находятся около 1. Их соотношение подтверждает, что выбранная модель реакции первого порядка вполне удовлетворительно описывает эксперимент в широкой области степеней α_r .

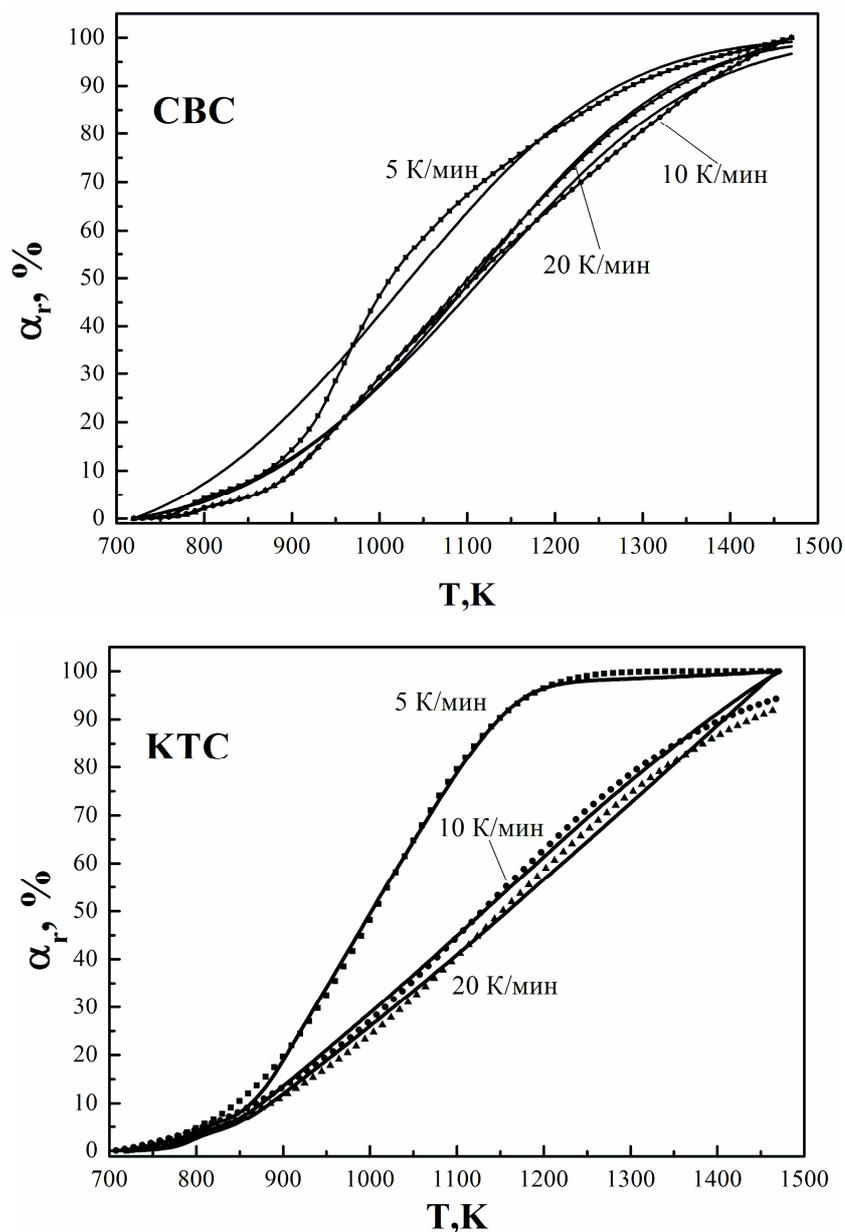


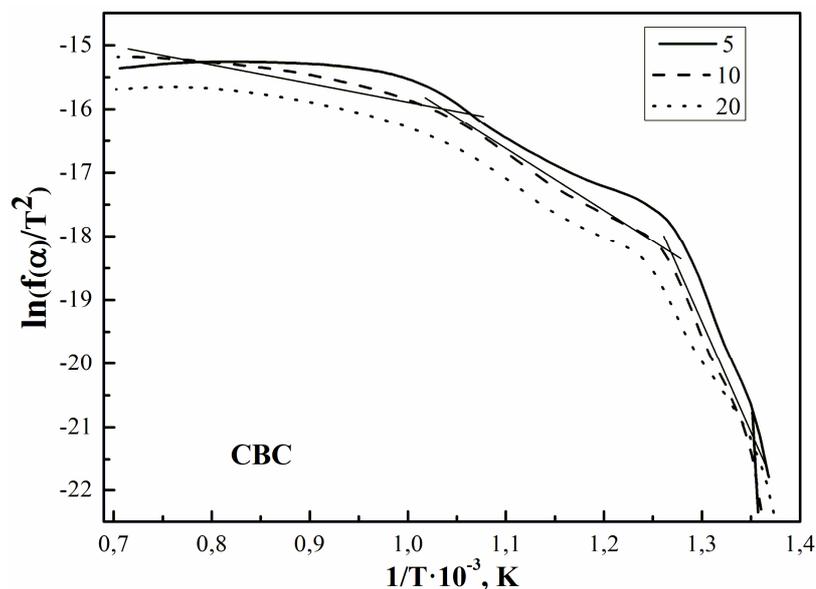
Рисунок 4.10 Экспериментальные зависимости α_r, T (точки) и расчет по модели реакции первого порядка (сплошные линии)

4.2.2 Анализ по методу Коатса-Редферна

Анализ кинетики окисления по тем же экспериментальным данным проведен также методом Коатса-Редферна [104,105]. Расчет произведен в температурном интервале 700÷1400К, где надежно фиксируются изменения ТГ-

и ДСК-сигналов. ТГ-данные (рис. 4.5) представлены на рис. 4.11 в характеристических координатах этого метода $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$. При этом полагали, что кинетика роста оксидного слоя на поверхности частиц TiB_2 происходит в соответствии с суммарной реакцией (1.28), лимитируется массопереносом кислорода в слое и поэтому имеет формальный первый порядок по кислороду.

При скоростях нагрева образцов 10 и 20 К/мин характер графиков в характеристических координатах по Коатсу-Редферну полностью подобен для обоих порошков (рис. 4.11). Можно выделить четыре участка (обозначены для наглядности сплошными прямыми линиями). Линейная аппроксимация усредненных данных этих участков дает кинетические параметры E_A и k_o . Рассчитанные значения представлены в табл. 4.3. В переходных температурных областях происходит смена кинетического режима процесса окисления с энергией активации от $E_A \approx 300-400$ кДж/моль при низких T и α до значений, характерных для диффузионного контроля кинетики процесса $E_A \approx 16-26$ кДж/моль при высоких T и α .



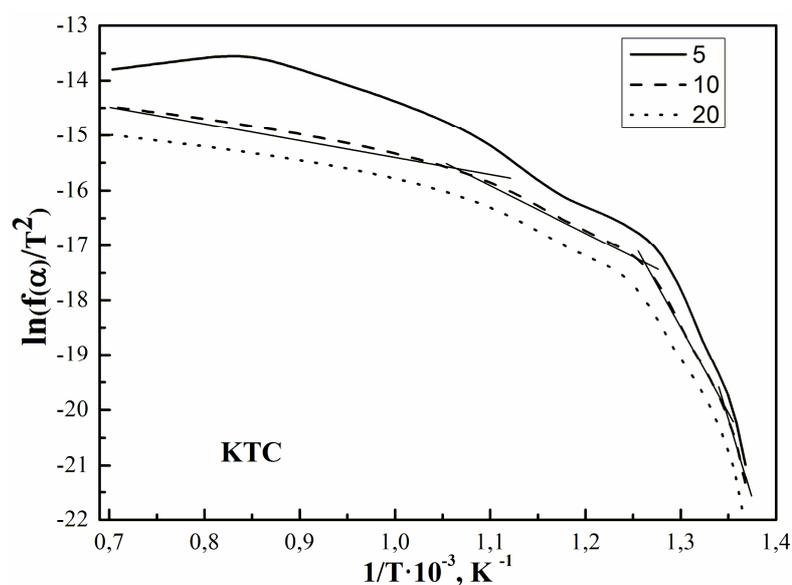


Рисунок 4.11 ТГ-кривые окисления, перестроенные в характеристических координатах по Коатсу-Редферну

Таблица 4.3

Значения кинетических параметров окисления по Коатсу-Редферну

Область T, K	TiB ₂ (СВС)				TiB ₂ (KTC)			
	700÷ 750	750÷ 820	820÷ 950	950÷ 1400	700÷ 750	750÷ 820	820÷ 900	900÷ 1400
E_A , кДж/моль	297±35	190±29	79±11	16±3	39 ±74	190±36	75±28	26±5
k_0 , с ⁻¹	1·10 ¹¹	2,1·10 ⁸	5,2	5·10 ⁻⁴	4·10 ⁹	5,5·10 ⁸	8,8	5,8·10 ⁻³

Полученные значения энергии E_A и тенденция ее изменения при нагревании согласуются с данными работ [66,106,110], где также наблюдается снижение E_A при повышении температуры опытов. Экспериментальные величины E_A , полученные в этих работах, составляют 160-230 кДж/моль (в температурном интервале до 900÷1000°C) и 40-120 кДж/моль (выше 900÷1000°C).

Таким образом, наблюдается качественное согласие величин энергии активации процесса окисления порошков TiB₂ в воздухе, полученных

кинетическим анализом термогравиметрических данных в условиях линейного нагрева, с результатами традиционных методов определения этого параметра по уравнению Аррениуса на основе изотермических опытов. Полученные данные по кинетическим характеристикам можно использовать при анализе механизма рассматриваемых процессов.

4.3 Макромеханизм процесса окисления порошков TiB_2

Изложенные результаты экспериментов и кинетического анализа подтверждают ряд рассмотренных выше представлений о кинетике окисления и макромеханизме формирования окалина (пп. 1.4), а также выявляют некоторые новые детали. Для наглядной демонстрации изменения скорости окисления при рассмотрении механизма окисления использованы зависимости рис. 4.6.

Объяснение кинетических особенностей процесса окисления порошков диборида титана в воздухе, включая уменьшение величин E_A с ростом T и α , а также двухступенчатую форму изотермических ТГ-кривых при температурах 1473К (СВС) и 1373К, 1473К (КТС) можно построить, основываясь на понимании структуры окалина и ее изменений с температурой, изложенном выше [66,106,112-116]. Общая последовательность этапов окисления может быть представлена следующей схемой.

Качественно это можно представить, основываясь на сложившемся понимании структуры окалина [86,88], которую детализировали авторы [111], предложив модель защитного оксидного слоя на боридах и его изменений с температурой.

На первом этапе при низких температуре и степени превращения, когда поверхность порошка частично свободна от защитного оксидного слоя, скорость окисления относительно велика, а ее зависимость от температуры определяется энергией активации химического акта взаимодействия (порядка

300-400 кДж/моль при 5-7%). Эта область соответствует первому экзо-эффекту на ДСК-кривой около 750÷780К (рис. 4.5) и первому максимуму на кривых скорости окисления (рис. 4.6).

При температуре, превышающей температуру размягчения борного ангидрида (около 770К), образующийся B_2O_3 не только заполняет сквозные поры в слое TiO_2 , но и покрывает его сплошной пленкой. Скорость окисления при этом падает (первый минимум на ДСК-кривой (рис. 4.5) и кривых скорости на рис. 4.6). С ростом степени превращения до 20% начинается трещинообразование, экспериментально наблюдаемое авторами [106]. При >20% одновременно происходит капсулирование частиц порошка жидким B_2O_3 [106]. Трещинообразование приводит к ускорению окисления, а дальнейшее капсулирование тормозит его. Этим последовательным процессам отвечает второй ДСК-эффект на рис. 4.5 и максимумы скорости на рис. 4.6. Результаты работы [77] также подтверждают указанную граничную степень превращения порядка 20%.

При дальнейшем увеличении T летучесть B_2O_3 растет, он освобождает поверхность и все более удаляется из пор. Последнее происходит выше 1270÷1370К, где степень превращения достигает 30-50%. Удаление B_2O_3 при этих температурах способствует спеканию толстого слоя окарины, состоящей преимущественно из TiO_2 , что вызывает новое усиление его растрескивания и растрескивания самих частиц. При этом кислород получает дополнительный доступ к диборидной основе. Скорость окисления возрастает, но трещины, сколы залечиваются вновь образующимися продуктами и окисление замедляется.

В пользу этого объяснения свидетельствует также размытая, зубчатая форма пиков ДСК-эффектов, соответствующих вторым ТГ-ступеням. Такая форма воспроизводится и порождена слабыми скачкообразными изменениями скорости окисления за счет беспорядочного растрескивания защитного слоя и

частиц. Интенсивность и продолжительность микро- и макроэффектов на кривой ДСК зависит от температуры, а также от дисперсности и морфологии порошка. По-видимому, трещинообразование, в той или иной степени, сопровождается окислением на всем протяжении процесса.

Таким образом, с ростом T и α одновременно действует несколько явлений противоположной направленности, изменяющие состав и микроструктуру защитного слоя: химическое взаимодействие (1.28) на поверхности диборида с образованием защитного слоя, испарение B_2O_3 с его поверхности и из пор, спекание, растрескивание, залечивание трещин, сколов и пор образующимися продуктами. Определенное влияние может также оказать фазовое превращение TiO_2 анатаз-рутил, происходящее в области температур 1070÷1190К [94]. Совокупность этих процессов формирует сложный макромеханизм окисления порошков, определяющий характер термограмм и изменений энергии активации.

Очевидно, что после образования сплошного слоя окалины скорость окисления начинает лимитировать диффузионная доставка кислорода через этот слой. В соответствии с изложенным пониманием микроструктуры, в окалине конкурируют три основных механизма переноса: диффузия в жидком B_2O_3 , диффузия в твердом TiO_2 , диффузия в газовой фазе по порам и трещинам. Поток кислорода j через окалину толщиной при разности концентрации O_2 на внешней и внутренней границе окалины c формально можно представить первым законом Фика

$$j = D \frac{\Delta c}{\delta}, \quad (4.2)$$

где D – некоторый эффективный коэффициент диффузии кислорода в окалине. При этом скорость процесса окисления i в диффузионном режиме однозначно связана с величиной j стехиометрией реакции (1.28).

Влияние температуры на скорость процесса окисления определяется, в

первом приближении, ростом величин D , которые, как известно, в жидкости и твердом теле увеличиваются с температурой экспоненциально

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (4.3)$$

где E_D – энергия активации диффузии, а в газе – по степенному закону с показателем $m=1.5-2$ (безактивационный процесс)

$$\frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^m. \quad (4.4)$$

Можно полагать, что в присутствии жидкого V_2O_3 из-за большой разницы коэффициентов диффузии кислорода $D_{(V_2O_3)}$ и $D_{(TiO_2)}$ (в расплаве V_2O_3 при 1000К $D=3,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с [115], а в рутиле при 1273К $D=2,310^{-14}$ м²/с по данным авторов [115] и $D=6,510^{-17}$ м²/с по другим данным [116]) доставка кислорода в реакционную область идет через V_2O_3 , а также имеющиеся поры и трещины.

В соответствии с известными величинами E_D (36,4 кДж/моль для V_2O_3 и 222,4-282,6 кДж/моль в TiO_2 [115,116]), с увеличением температуры должен наблюдаться опережающий рост коэффициента $D_{(TiO_2)}$ и скорость переноса в TiO_2 при высокой T могла бы стать сравнимой с V_2O_3 . Но V_2O_3 испаряется, освобождает поровую структуру (выше ~1300К), возникает ускоренная доставка O_2 по порам (коэффициент $D \sim 10^{-4}$ м²/с) с нулевой или очень низкой энергией активации.

Энергия активации суммарного процесса окисления является сложной комбинацией параметров, определяющих диффузионный перенос кислорода через окалину к поверхности диборида. Взаимное соотношение вкладов этих параметров изменяется с температурой и степенью превращения. При относительной ясности основных этапов макромеханизма, обоснованные теоретические оценки энергии активации вряд ли возможны, как из-за отсутствия детальных сведений о микроструктуре окалины (плотность, пористость, размер и структура пор, трещин и т.п.), так и требуемых

термодинамических и кинетических данных. В этих условиях экспериментальные измерения кинетических параметров разными методами на материалах с разной предысторией и их сравнительный анализ остаются актуальными.

Таким образом, характер влияния степени превращения и температуры на механизм, энергию активации процесса окисления порошков TiB_2 , является результатом непрерывного изменения кинетического режима процесса. В ходе роста слоя оксидных продуктов с увеличением температуры и степени превращения, его толщина, состав и микроструктура изменяются, что приводит к соответствующим изменениям механизма лимитирующей стадии диффузионной доставки кислорода в реакционную зону. Энергия активации суммарного процесса является сложной комбинацией параметров, определяющих диффузионный перенос кислорода через окалину. Взаимное соотношение вкладов этих параметров изменяется с температурой и степенью превращения. Макромеханизм окисления порошков слабо зависит от дисперсионного состава, морфологии, но эти факторы существенно влияют на кинетику процесса.

ГЛАВА 5 Результаты и обсуждение. Экспериментальная апробация условий синтеза TiB_2

На основании приведенных исследований карботермического синтеза диборида титана и порошковой диборидсодержащей шихты для смачиваемых алюминием композитов TiB_2/C , получен патент РФ № 2498880 «Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера» [117], обобщающий наиболее важные технологические результаты работы. Задачей изобретения являлась разработка энергосберегающего способа синтеза микроразмерного порошка диборида титана в неагломерированной форме в мягких температурных условиях, предназначенного, в первую очередь, для материала смачиваемого катода, который обеспечивал бы технологичность процесса при необходимом качестве продукта синтеза и приемлемых экономических показателях.

Экспериментальной основой указанного патента служила укрупненная лабораторная апробация разработанных условий синтеза, ее результаты, которые рассматриваются ниже.

Ряд укрупненных синтетических экспериментов проведен в изотермических условиях при температуре 1473К в течение 3 ч на описанной выше смеси $TiO_2-H_3BO_3-C$. Указанную смесь порошков набивали с уплотнением в алундовый тигель (0,5 дм³), который затем помещали в печь сопротивления с графитовым нагревателем, нагревали и выдерживали в инертной атмосфере (аргон). После охлаждения продукты характеризовали рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Рентгенограмма образца представлена на рис. 5.1. Образец содержит целевой продукт – диборид титана, а также карбид (оксикарбид) титана.

Оцененный по результатам РФА качественный и количественный состав продукта изотермического синтеза – $93\text{TiB}_2\text{-}7\text{TiC}$.

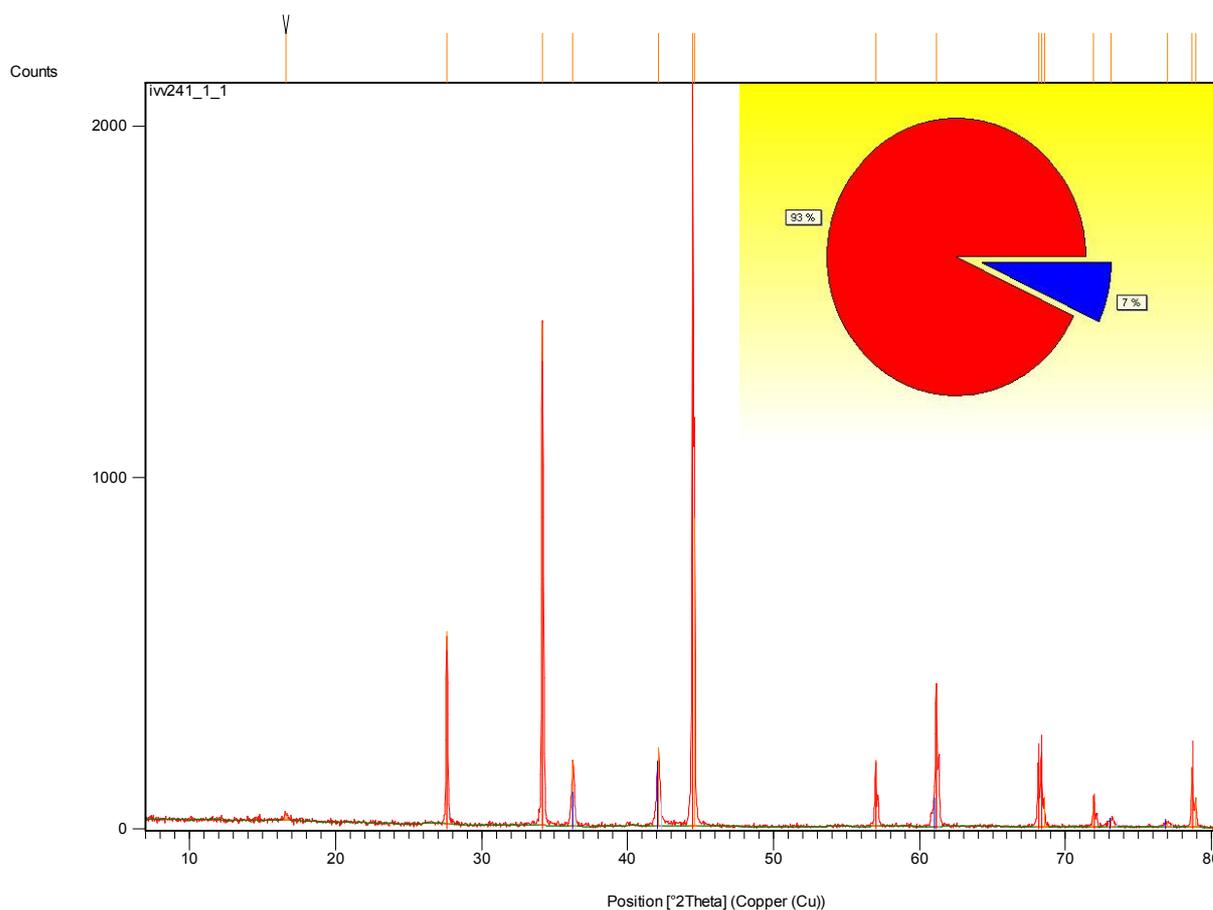


Рисунок 5.1 Рентгенограмма образца укрупненного синтеза

СЭМ-изображения продуктов синтеза после их истирания в агатовой ступке, представлены на рис. 5.2. Снимки наглядно отражают степень завершенности процесса. Порошковый продукт состоит, в основном, из неагломерированных пластинчатых кристаллов характерной для TiB_2 гексагональной формы (рис. 5.2 А-D). Небольшая часть порошка – несвязанные агломераты и отдельные частицы-кристаллы размером около 2-4 мкм преимущественно октаэдрического строения, с малым разбросом по дисперсности на рис. 5.2 А-D). Это упомянутые выше кристаллы оксикарида.

Микрорентгеноспектральный анализ таких агломератов показывает присутствие титана, а также углерода и кислорода в сравнимых количествах.

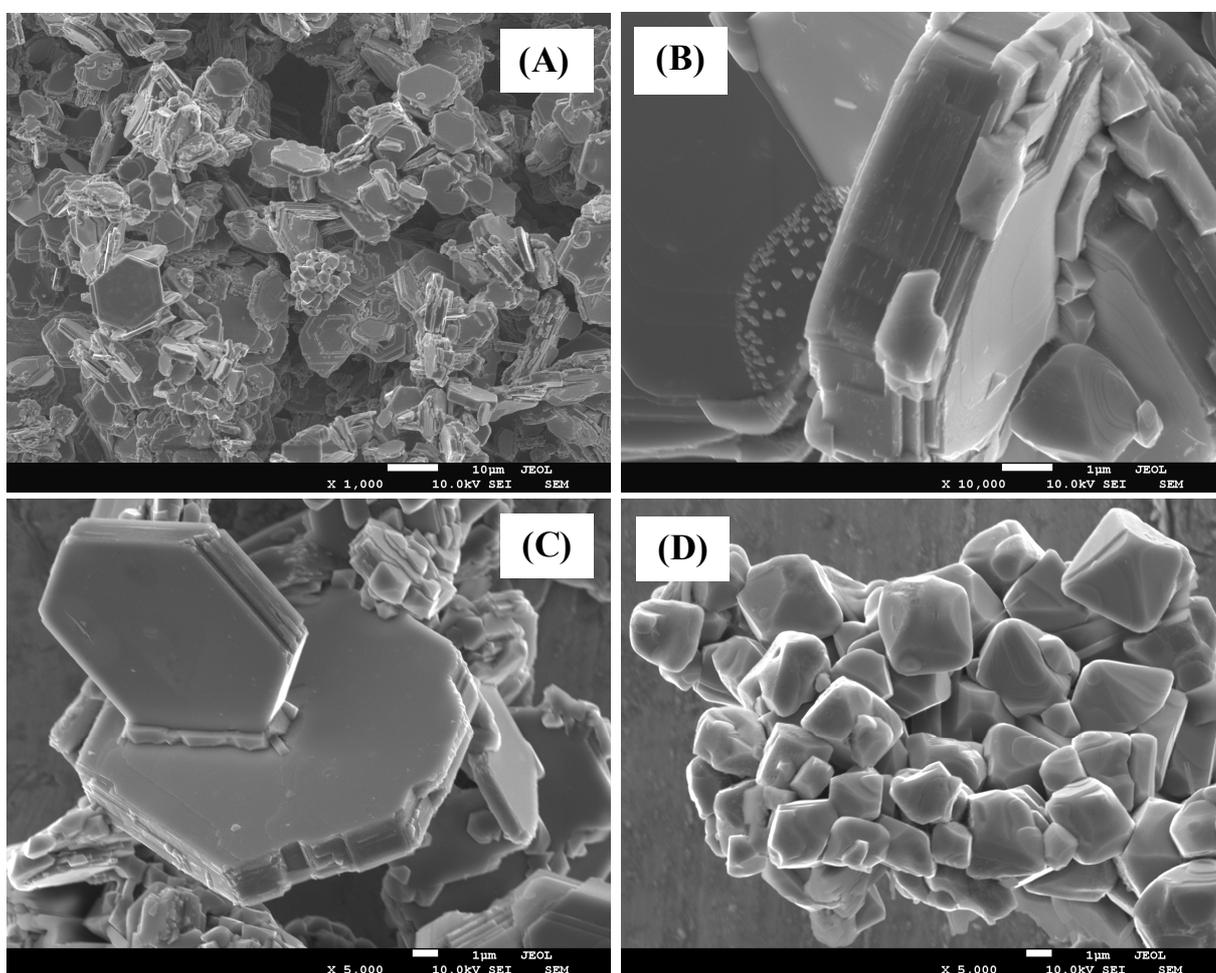


Рисунок 5.2 СЭМ-микроснимки порошков TiB_2 укрупненного синтеза

Сравнивая размеры и морфологию синтезированных в различных наших экспериментах диборидных кристаллов, можно утверждать:

1 – морфология частиц TiB_2 во всех опытах однотипна – это пластинчатые, слоистые кристаллы гексагональной формы;

2 – дисперсность частиц во всех опытах находится в микроразмерной области и, судя по СЭМ-снимкам, для каждого конкретного образца изменяется в относительно узком диапазоне – в 2-3 раза;

3 – температура синтеза относительно слабо влияет на размер кристаллов, но увеличение длительности выдержки приводит к очевидному увеличению размеров, достигающих поперечного размера 10 мкм при толщине до 4 мкм.

Таким образом, в предлагаемых условиях (характеристики исходных реагентов, методика подготовки шихты, атмосфера), карботермический синтез при пониженной температуре (1470÷1570К) надежно обеспечивает получение микроразмерного порошка с высоким содержанием TiB_2 (до 93-95%) за приемлемое время процесса (3 ч).

Низкое содержание посторонних фаз позволяет обойтись без дополнительных стадий очистки порошка перед его использованием в качестве основного компонента для смачиваемого катодного композита, что еще более удешевляет производство. Карбид титана в количестве до 20% в данном применении не только не оказывает вредного влияния на служебные характеристики катодного материала, но и способствует их улучшению.

Совокупные преимущества способа получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера, заключаются в реализации энергосберегающего, низкотемпературного процесса с высоким выходом продукта в виде неагломерированного порошка, не требующего дополнительного размолла, с малым содержанием примесных фаз, не требующих очистки, что обеспечивает технологическую и экономическую эффективность способа.

Дальнейшая работа в данном направлении может быть связана с оптимизацией исходного состава шихты и условий синтеза с целью повышения выхода целевого продукта, а также достижения желаемой дисперсности и морфологии порошка.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы карботермического синтеза порошка диборида титана из стехиометрической смеси $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-C}$ при пониженных температурах (до 1673К), а также окисления порошков TiB_2 методами термического, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Результаты подвергнуты кинетическому анализу (пакет Netzsch Thermokinetics и метод Коатса-Редферна) для определения кинетических параметров процессов и установления их механизма.

2. Физико-химически обоснована возможность реализации энергосберегающего карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах. Выявлено, что процессы восстановления-синтеза начинаются около 1300К и при 1470÷1570К протекают с высокой скоростью и высоким выходом целевого продукта TiB_2 (до 95%) в виде микроразмерных (до 10 мкм) гексагональных кристаллов. С увеличением времени синтеза растет средний размер кристаллов TiB_2 , многократно превышающий размер частиц исходного порошка TiO_2 .

3. Установлено, что в интервале температур 1300÷1670К образование TiB_2 в восстановительном синтезе лимитируется массопереносом в твердой фазе при эффективной энергии активации $E_{A(\text{эф.})}=200\text{-}300$ кДж/моль. Слоистое строение кристаллов TiB_2 с террасами роста свидетельствует о механизме их роста химическим осаждением компонентов из парогазовой фазы, которыми являются: пара CO/CO_2 , B_2O_2 , HBO_2 , и, возможно, TiBO_3 .

4. Показано, что окислительная деградация порошков TiB_2 различной дисперсности и морфологии в воздухе однотипна: термограммы имеют несколько ступеней роста массы (ТГ) и несколько экзо-эффектов (ДСК, около 760÷780, 960÷980 и 1630÷1650К), отражающих сложный механизм окисления с

преобразованиями в слое окалины. С ростом дисперсности порошка скорость окисления закономерно возрастает и изменяется в пределах 10^{-6} - 10^{-4} с⁻¹. Гетерогенный процесс имеет формальный первый порядок, а энергия активации изменяется от величины 300-390 кДж/моль, характерной для химического взаимодействия, на начальных низкотемпературных стадиях при $\alpha \leq 5-7\%$, до ~ 20 кДж/моль – на завершающих стадиях при высоких T и α .

5. Констатировано, что при прямом доступе воздуха микропорошки TiB_2 окисляются быстро уже при температурах 800÷1000К: порошки с частицами до 5 мкм – за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – за 1-10 суток. Для длительной работы порошкового смачиваемого катода необходимо кардинальное ограничение доступа кислорода в рабочее пространство.

6. Укрупненными экспериментами при 1473К показано, что в предлагаемых условиях (характеристики исходных реагентов, методика подготовки шихты, атмосфера, длительность), надежно обеспечивается получение неагломерированного микроразмерного продукта с высоким содержанием TiB_2 (до 93-95%). Низкое содержание посторонних фаз исключает дополнительные стадии очистки порошка перед его использованием для смачиваемого катодного композита, что, наряду с низкотемпературным процессом синтеза, создает потенциал дополнительного удешевления производства, его технологической и экономической эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welch B.J., Hyland M.M., James B.J. Future Materials Requirements for the High-Energy-Intensity Production of Aluminum //JOM, 2001, No. 2, pp. 13-18.
2. Keniry J. The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells //JOM, 2001, No. 5, pp.43-47.
3. Иванов В.В., Черноусов А.А., Блохина И.А. Композиция для материала смачиваемого покрытия катода алюминиевого электролизера Пат РФ № 2518032, 10.01.2013. (51) МПК C25C 3/06 (2006.01). Опубликовано: 10.06.2014.
4. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
5. Pat. №4,466,966 USA Aluminium cell cathode coating methode / Larry J.Voxall; publ. 21.08.1984 – 4p.
6. Пат. США №2135643, Джайнагеш Аккарайю; опубл. 27.08.1999 -
7. Pat. №5,753, 163 USA Production of bodies of refractory borides / Jianagesh A. Sikhar; publ. 19.05.1998 – 8p.
8. Pat. №2,360,929 USA Method of forming previous ceramic bodies / Blaha E.; publ. 24.10.1944 – 2p.
9. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgia, 1991. 368 с.
10. Pat. 5,100,845 USA Process for producing titanium diboride and boron nitride powders / Montgomery, Lionel C.; publ. 31.03.1992 – 7p.
11. Pat. 1,913,373 USA Material for making tools / Antony G. de Golyer; publ. 13.06.1933 – 3p.
12. Pat. 2,613,154 USA Mixed borides / Harold R. Montgomery; publ. 7.10.1952 –

7р.

13. Zavitsnos P.D., Morris J.R. // Jr. Ceram. Eng. Sci. Proc. 4, 1983. P. 624.
14. Самсонов Г.В., Меерсон Г.А. Вакуумно-термическое получение боридов тугоплавких металлов // Журнал прикладной химии, 1954. т.27. №10. – 919 с.
15. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов // Успехи химии, 1956. Т.25. - №2 – 309 с.
16. Pat. 2,957,754 USA Method of making metalborides /Kenneth C. Nicholson; publ. 25.10.1960 – 3р.
17. Pat. 33,041,142 USA Refractory boride and silicide shapes and method of making / Roland V. Van Der Beck; publ.26.06.1962 – 4р.
18. Pat. 4,544,524 USA Process for manufacturing solid cathode / Tiberiu Mizrah, Matthias Hoffmann, Peter Käser; publ. 1.10.1985 – 4.p.
19. Самсонов Г.В. Очистка карбида бора от примеси свободного углерода // Информ. письмо №33 ИПМ АН УССР. Киев, 1957.
20. Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В. Исследование условий получения боридов хрома // Журнал прикладной химии, 1967. Т.60. – С.3.
21. Марковский Л.Я. Магний-термический метод получения боридов металлов // Порошковая металлургия, 1969. - №5. – С.13-18.
22. Марковский Л.Я., Векшина Н.В. Магний-термический способ получения боридов // Журнал прикладной химии, 1967. Т.40. Вып.8. – С.1824-1826.
23. Alexbaum R.L., DuFaux D.P., Frey C.A. Gas-phase combustion synthesis of titanium boride (TiB₂) nanocrystallites \ Journal of materials research, 1996. v.11. №4. – pp. 948-954.
24. Chen L., Gu. Y, Qian L., Shi L., Yang Z., Ma J. Materials Research Bulletin, 2004. v.39. – pp. 609-613.
25. Pat. 4,353,885 USA Titanium diboride article and method for preparing same / Howard H.; 12.10.1985 – 39р.

26. Rameau J. Contribution à l'étude de la formation du tantale et des borures de tantale par électrolyse en électrolyte // Rev. Intern. Hautes Températures et Refract., 1971. v. 8. №1. – pp.59.
27. С.А.Кузнецов. Электрохимический синтез новых соединений и перспективных материалов различного функционального назначения в солевых расплавах // Информационное сообщение.
28. Gebhardt J.J., Cree R.F. Vapor-Deposited Borides of Group IVa // J. Amer. Ceram. Soc., 1965. V.48. №5. – pp.262-267.
29. McKenna P.M. Industr. Engng. of the production hard-metal alloys / Walter Dawihl, Karl Schröter; publ. 7.07.1942 – 2p.
30. Pat. 3,351,429 USA Production of titanium diboride / Peter Leslie Timms, Thornton Heath; publ. 7.11.1967 – 2p.
31. Shahbahrami B., Golestani Fard F., Sedghi A. The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder // Advanced Powder Technology, 2012, v. 23. – pp. 234-238.
32. Welham N.J. Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB₂ // Metallurgical and materials transactions, 2000, v. 31, № 1. – pp. 283-289.
33. Kang S.H., Kim D.J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction // J. of the European Ceramic Society, 2007. v. 27. – pp.715-718.
34. Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel precursors // J. of the European Ceramic Society, 1999. v.19. – P.195-206.
35. Welham N.J., Williams J.S. Carbothermic Reduction of Ilmenite (FeTiO₃) and Rutile (TiO₂) // Metallurgical and materials transactions B, 1999. v. 30. - P.1075.
36. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
37. Ma Ai-Qiong, JiAng Ming-Xue. The Thermodynamic Analysis on the System

- of TiO₂-B₂O₃-C // School of Material Science and Engineering, 2008, v.27. №. 5. – pp.957-952.
38. Pat. №2,929,685 USA Method for making titanium boride from phosphates / Leu Aagaard; publ. 22.03.1960 – 2p.
 39. Pat. US №2,973,247 Titanium boride and method for making same / Helmut Espenschied; publ. 28.02.1961 – 2p.
 40. L'. Bača, N. Stelzer Adapting of sol-gel process for preparation of TiB₂ powder from low-cost precursors // J. of European Ceramic society, 2008, v. 28. – pp. 907-911.
 41. Sen W., Xu B., Yang B., Sun H., Song J. Wan H., Dai Y. Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum // Trans. Nonferrous Met. Soc., 2011, v. 21. – pp. 185-190.
 42. Daoping X., Ying L., Zhiwei Z., Hong C., Shengi G., Mingjing T. Reaction sequences and influence factors during preparation of Ti(C,N) powders // J. of Alloys and Compounds, 2007, v. 249. – pp. 264-269.
 43. Maitre A., Tetard D., Lefort P. Role of some technological parameters during carburizing titanium oxide // J. of the European Ceramic Soc., 2000, V. 20. – pp. 15-22.
 44. Ma A., Jiang M. Predominance area phase diagram analysis about synthetic reaction mechanism of TiB₂ // School of material science and engineering, 2010.
 45. Berger LM, Langholf E. Grain size control in TiC and ZrC syntheses //Adv. Hard Mater Production, Proc. Conf. Stockholm, 1996. – pp. 27-29.
 46. Afir A., Achour M., Saoula N. X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum // J. of alloys and compounds, 1999, v. 288. – pp. 124-140.
 47. Lefort P., Maitre A., Tristant P. Influence of the grain size on the reactivity of TiO /C mixtures // J. of alloys and compounds, 2000, V. 302. – pp. 287-298.
 48. Berger L.-M., Gruner W., Langholf E., Stolle S. On the mechanism of

- carbothermal reduction processes of TiO_2 and ZrO_2 // Int. journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, V.17. – pp. 235-243.
49. Maitre A, Lefort P. Carbon oxidation at high temperature during carbothermal reduction of titanium dioxide // Phys. Chem., 1999, V.1. – pp. 2311-2318.
50. Давыдов Д.А. Получение наноструктурированного TiC_xO_y // неорганические материалы, 2012, т. 48, №12, с. 1348-1352.
51. Gao C., Jiang B., Cao Z., Huang K., Zhu H. Preparation of titanium oxycarbide from various titanium raw materials: Part I. Carbothermal reduction // Rare materials, 2010, V. 29, №6. pp. 547-551.
52. Богомолов Г.Д., Любимов В.Д., Швейкин Г.П. Кинетика и механизм образования оксикарида титана // Ж. Прикладной химии, 1971, №6, с.1205-1213.
53. Цыренжапов Б.Б. Защитные слои боридов и карбидов титана и циркония на железоуглеродистых сплавах Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. Улан-Удэ.: 2007, 20 с.
54. Меерсон Г.А., Крейн О.Е. Исследование образования карбида титана в вакууме // Ж. Прикладной химии, 1952, т. 25, №2, с.134-147.
55. Водопьянов А.Г., Баранов С.В., Кожевников Г.Н. Роль газовой фазы при взаимодействии TiO_2 с углеродом // Неорг. Материалы, 1981, т.17, №6, с.991-995.
56. Gotoh Y., Fejimura K., Koike M., Ohkoshi Y., Nagura M. Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO_2 nanoparticles / methyl cellulose by carbothermal reduction // Materials Research Bulletin, 2001, V. 36. – pp. 2263-2275.
57. Shahbahrani B., Hakami M., Bastami H., Nadi-Mobarakeh E., Malekmohammadi M. Synthesis of titanium carbide powder by carbothermic reduction method // Material research innovations, 2010, V. 14, №1. – pp.87-88
58. Koc R. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium

- carbide from ultrafine titania/carbon mixture // J. material science, 1998, V. 33. – pp. 1049-1055.
59. Berger L.-M., Langholf E., Jaenicke-Rößler K., Leitner G. Mass spectrometric investigations on the carbothermal reduction of titanium dioxide // J. of Materials Science Letters, 1999, V. 18, № 17. – pp. 1409-1412.
60. Водопьянов А.Г., Баранов С.В., Кожевников Г.Н. Взаимодействие оксидов тугоплавких металлов с углеродом // Успехи химии, 1988, т. 9, №57, с.1419-1439.
61. Куцев В.С., Ормонт Б.Ф. Исследование равновесия в реакции восстановления TiO_2 углеродом при высоких температурах // Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 1866.
62. Tristant P., Lefort P. Kinetic Approach to Carbothermic Reduction of Titania // J. of Alloys and Compounds, 1993, v. 196, No 1-2, pp. 137-144.
63. Dacic B.Z., Jokanović V., Jokanović B., Dramićanin M.D. Thermodynamic of gas phase carbothermic reduction of boron-anhydride // J. of alloys and compounds, 2066, V. 413, pp. 198-205.
64. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
65. Gachechiladze A., Gabunia D., Mikeladze A., Tsagareisvili O., Chkhartishvili L. On technological process of synthesis of boron carbide nanodispersive powders // IV Int. Boron Symp., 2009, pp.67-71.
66. Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A., Kodera Y., Imai T., Ohyanagi M. Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: experimental and modeling studies // J. Ceram. Soc., 2005, V. 88, №6. – pp. 1382-1387.
67. Krishnarao R.V., Sabrahmanyam J. TiB_2 whiskers through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 // Transactions of the Indian ceram. soc., 2002, V. 61, №3. – pp.107-110.
68. Saito T, Fukuda T, Maeda H, Kusakabe K, Morooka S. Synthesis of ultrafine

- titanium diboride particles by rapid carbothermal reduction in a particulate transport reactor // Journal of materials science, 1997. V. 32. – pp. 3933-3938.
69. Shi L., Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z., Ma J. A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders // Solid state communication, 2003, V. 128. – pp. 5-7.
70. Kim J., McMurtry C. TiB₂ production for engineered ceramics // Proceeding of the conference on raw materials for advanced and engineered ceramics, 1985, pp.1313-1317.
71. Solov'ev N.E., Makarov V.S., Meshchaninova L.N. Ugai Ya.A. Interaction of oxides of 3d transition metals with boron //J. of Alloys and Compounds, 1992. V. 178. – pp 131-138.
72. Xu Z., Guang Y. Magnetic and Electrical Characterization of TiBO₃ Single Crystals // American Physical Society, Annual March Meeting, 2001.
73. Jiang Z., Rhine W.E. PrerARATION of titanium diboride from the borothermic reduction of TiO₂, TiO_x(OH)_y, or Ti(O-n-Bu)₄-derived polymers // J. European ceram. soc., 1993, V. 12. – pp. 403-411.
74. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каштанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. М.: Metallurgy, 1969. 376 с.
75. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. Справочник. М.: Metallurgy, 1978. 108 с.
76. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Высокотемпературное окисление боридов металлов IV группы. 1. Окисление диборида титана //Порошковая металлургия, 1975, № 2, с. 57-62.
77. Пилянкевич А.Н., Папян С.В., Луговская Е.С. Структурно-морфологические исследования диборида титана при окислении в разных средах. 1. Окисление диборида титана на воздухе //Порошковая металлургия, 1982, № 7, с. 59-63.

78. Борисоглебский К.В., Каримов М.И., Ветюков М.М., Ахмедов С.Н.Высокотемпературное окисление диборида, карбида и нитрида титана //Цветные металлы, 1991, № 1, с. 32-33.
79. Tampieri A., Landi E., Bellosi A. On the oxidation behavior of monolithic TiB₂ and Al₂O₃-TiB₂ and Si₃N₄-TiB₂ composites //J. of Thermal Analysis, 1992, v. 38, pp. 2657-2668.
80. Voitovich V.B., Lavrenko V.A., Adejev V.M. High-Temperature Oxidation of Titanium Diboride of Different Purity //Oxidation of Metals, 1994, Vol 42, No. 1/2, pp. 145-161.
81. Комратов Г.Н. Кинетика окисления порошков диборида титана //Порошковая металлургия, 1996, № 1/2, с. 77-81.
82. Kulpa A., Troczynski T. Oxidation of TiB₂ Powders below 900°C //J. of the American Ceramic Society, 1996, v. 79, # 2, pp. 518-520.
83. Lee D.B., Lee Y.C., Kim D.J. The Oxidation of TiB₂ Ceramics Containing Cr and Fe//Oxidation of Metals, 2001, vol. 56, No. 1/2, pp. 177-189.
84. Young-Hag Koh, Seung-Yong Lee, Hyoun-Ee Kim. Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures //J. Am. Ceram. Soc., 2001, v. 84, N 1, pp. 239-241.
85. Гордиенко С.П. Роль азота в процессе окисления диборида титана на воздухе//Порошковая металлургия, 2003, № 5/6, с. 79-83.
86. Chang Min Chun, Narasimha-Rao V. Bangaru, Neeraj Thirumalai, Peterson J.R., Fowler C.J., Antram R.L. Erosion-Corrosion-Resistant Titanium Diboride Cermets for High-Temperature Process Applications //Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2008, v. 5 [6], pp.597-609.
87. Raju G.B., Biswas K., Basu B. Microstructural characterization and isothermal oxidation behavior of hot-pressed TiB₂-10 wt.% TiSi₂ composite //Scripta Materialia, 2009, vol. 61, No.1, pp. 104-107.
88. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Subramanian C., Fotedar R.K., Gonal M.R.,

- Suri A.K. Effect of CrB₂ addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB₂ //Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, v. 27, pp. 976-984.
89. Graziani T., Landi E., Bellosi A. Oxidation of TiB₂-20 vol % B₄C composite //J. of Materials Science Letters, 1993, v. 12, pp. 691-694.
90. Senda T. Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures //J. of the Ceramic Society of Japan 1996, v.104, No. 8, pp. 785-787.
91. Иванов В.В., Черноусов А.А., Кирик С.Д. Обжиг порошковых компактов TiB₂ под углеродной засыпкой. Часть I. Взаимодействие TiB₂ с атмосферой обжига //Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 3, с. 19-26.
92. Иванов В.В., Черноусов А.А., Блохина И.А. Обжиг порошковых компактов TiB₂ под углеродной засыпкой. Часть II. Влияние на свойства //Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 4-5, с. 3-7.
93. Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. Киев-Донецк: Вища школа, 1978. 287 с.
94. Физико-химические свойства окислов. Справочник. /Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 471с.
95. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 390 с.
96. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 344 с.
97. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 288 с.
98. Brown M.E. Introduction to thermal analysis. Techniques and applications. Kluwer academic publishers, 2001. P. 264.
99. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М: МГУ, 2009. 42 с.
100. Руководство к программному обеспечению NETZSCH Thermokines, пер.

с нем., 2007.

101. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J. Differential Scanning Calorimetry // Second Edition. Springer, Berlin, 2003.
102. Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-Linear Regression. I. Basic Concepts. J. Therm. Anal. Cal., 2000, v. 60: pp. 641 –658.
103. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A. ICTAC Kinetic Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Tthermodinamica Acta 2011, 520, pp.1-19.
104. Vyazovkin S., Clawson J.S., Wight C.A. Thermal Dissociation Kinetics of Solid and Liquid Ammonium Nitrate //Chem. Mater. 2001, v. 13, pp. 960-966.
105. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data //Nature, 1964, v. 201, January, 4, pp. 68-69.
106. Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data //Korean J. Chem., 2006, v.23 (5), pp. 736-740.
107. Химическая энциклопедия /Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 1-4. М.: Советская энциклопедия, 1988-1995.
108. Weimer A.W., Moore W.G., Roach R.P., Hitt J.E., Dixit R.S. Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Boron Carbide // J. Am. Ceram. Soc, 1992, v. 75, No 9, pp. 2509-2514.
109. Keniry J. The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells //JOM, 2001, No. 5, pp.43-47.
110. Koh Y.-H., Lee S.-Y., Kim H.-E. Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures //J. Am. Ceram. Soc., 2001, v. 84, N 1, pp. 239-241.
111. Shahbahrani B., Bastami H., Shahbahrani N. Studies on oxidation behavior of TiB₂ powder // Materials research innovations, 2010, v. 14, № 1, pp. 107-109.
112. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ //Acta Materialia, 2007, v. 55, pp. 5999-6010.

113. Иванов В.В., Черноусов А.А., Иртюго Л.А. Термические процессы взаимодействия TiB_2 с воздухом //Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 1-2, с. 9-15.
114. Irving R.J., Worsley I.G. The oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures //J. of the Less Common Metals, 1968, v. 16, No. 2, pp. 103-112.
115. Freer R. Bibliography Self-diffusion and impurity diffusion in oxides //J. of Materials Science, 1980, v. 15, pp. 803-824.
116. Derry D.J., Lees D.G., Calvert J.M. A study of oxygen self-diffusion in the C-direction of rutile using a nuclear technique //J. of Physics and Chemistry of Solids, v. 42, No 1, 1981, pp. 57-64.
117. Иванов В.В., Васильев С.Ю., Лауринвичюте В.К., Черноусов А.А., Блохина И.А. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера Пат РФ № 2498880, 13.08.2012. (51) МПК В22F 9/00 (2006.01), С01В 35/04 (2006.01), С04В 35/58 (2006.01). Опубликовано: 20.11.2013.