

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКОНДЕНСИРОВАННОЙ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ ($VC_{0.40}O_{0.53}-C$) С ГИДРИДОМ ТИТАНА

© Ю. А. Авдеева¹, А. Н. Ермаков¹, И. В. Лужкова¹, Л. Х. Аскарова²,
Э. К. Добринский³, Ю. Г. Зайнулин¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 18

³ Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38
E-mail: y-avdeeva@list.ru

Поступила в Редакцию 12 декабря 2018 г.
После доработки 3 августа 2020 г.
Принята к публикации 26 августа 2020 г.

Переработка техногенных отходов и особо опасных веществ с применением экстремальных методик формирования, в том числе и нанокристаллических материалов, к которым можно отнести и плазмохимический синтез по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме, является актуальным вопросом химической технологии. В настоящей работе была предпринята попытка плазменной переконденсации механической смеси, состоящей из кристаллогидратов типа $V_nO_n \cdot xH_2O$ и газовой сажи в соотношении 1:1. Изучено твердофазное взаимодействие нанокристаллической смеси $VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$ с гидридом TiH_2 в различных пропорциях в процессе высокотемпературного вакуумного спекания. По данным рентгенографии, растровой электронной микроскопии и EDX-анализа описаны основные закономерности твердофазного взаимодействия в системе $(VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб})-TiH_2$ и предложены схемы процессов, протекающих при спекании.

Ключевые слова: межфазное взаимодействие; гидрид титана; механическая смесь; оксикарибид ванадия

DOI: 10.31857/S0044461820110109

Оксид ванадия V_2O_3 , обладая достаточно низкой стабильностью, подвержен окислению в процессе длительного хранения при нормальных условиях. При окислении V_2O_3 на воздухе, как правило, формируется смесь кристаллогидратов типа $V_nO_n \cdot xH_2O$ [1–3]. Ввиду того что кристаллогидратные формы оксидов ванадия малоприспособны для исследований, восстановление безводных оксидных форм осуществляется в процессе отжига кристаллогидратов в токе газообразного водорода. В то же время кристаллогидратные формы оксидов ванадия качественно пригодны для реализации химических реакций по получению карбида ванадия $VC_{0.88}$, производство которого в России практически отсутствует. В качестве

модельной химической реакции можно предложить реакцию



Следует отметить, что данное химическое взаимодействие может быть осуществлено как в рамках традиционной керамической технологии [4] в ходе высокотемпературного вакуумного спекания с получением микрокристаллической формы карбида $VC_{0.88}$, так и с применением методик экстремального воздействия [5]. В качестве одной из методик предложено использовать плазмохимический синтез по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной (4000–6000°C) азотной плазме с целью формирования

ультрадисперсной или нанокристаллической формы аналогичного состава.

Так как кристаллогидратная форма оксидов ванадия в отдельных случаях [1–3] недостаточно описана с точки зрения кристаллохимического дизайна, уточнение (с помощью программного обеспечения WinXPOW и PowderCell 2.3) параметров элементарных ячеек и соответственно массовых содержаний кристаллогидратов на основе оксидов ванадия, входящих в механическую смесь, является затруднительным. Достаточно сложно подобрать и массовое содержание углерода в виде газовой сажи, которое необходимо для формирования карбида $VC_{0,88}$. В случае превышения необходимого количества углерода в исходных порошковых смесях в результате плазмохимического синтеза в нанокристаллических и ультрадисперсных порошках может присутствовать свободный углерод, локальное состояние которого определяется только в процессе исследований методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Содержание присутствующего свободного углерода в комплексе с карбидом ванадия может быть откорректировано в ходе дополнительного вакуумного спекания в присутствии сильного карбидообразователя. Так, например, в работе [6] было предложено в ходе высокотемпературного вакуумного спекания в присутствии никеля интенсифицировать жидкофазное взаимодействие оксикарбида ванадия с углеродом. В результате исследований было установлено, что в процессе изменения массового содержания Ni в интервале 5–50 мас% количественное содержание свободного углерода уменьшается с 73 до 55 мас%.

Для улучшения качественного состава по содержанию свободного углерода в настоящей работе предложено в качестве карбидообразователя ввести гидрид титана с целью реализации твердофазного взаимо-

действия и последующего формирования карбидной фазы TiC_x .

Гидрид титана представляет собой наиболее удобную форму для получения металлического титана при проведении высокотемпературных реакций, что связано с разложением TiH_2 в вакууме при температурах порядка $300^\circ C$ и выше на металлический титан и водород [7]. В условиях высокотемпературного (1300 – $1400^\circ C$) вакуумного спекания титан наряду со всеми металлическими элементами IV–VIA подгрупп Периодической таблицы Д. И. Менделеева является активным карбидообразователем [8]. Ранее в Институте химии твердого тела УрО РАН были проведены исследования, в которых TiH_2 использовался в качестве источника титана для сохранения материального баланса в никелиде титана в процессе жидкофазного спекания систем $TiC_{0,5}N_{0,5}$ – TiH_2 – $TiNi$ как в индивидуальном состоянии, так и с добавками различных легирующих элементов и их соединений [9, 10]. В настоящей работе предлагается использование TiH_2 в качестве карбидообразователя в составе механических смесей с нанокристаллической композицией ($VC_{0,40}O_{0,53}$ – $C_{своб}$).

Цель работы — изучение особенностей твердофазных процессов, происходящих при высокотемпературном вакуумном спекании системы ($VC_{0,40}O_{0,53}$ – $C_{своб}$)– TiH_2 .

Экспериментальная часть

В качестве прекурсора тугоплавкой основы была выбрана смесь кристаллогидратов, сформировавшаяся в процессе разложения V_2O_3 на воздухе. Данные рентгенофазового анализа показали (рис. 1), что в состав смеси входят следующие компоненты (мас%): $13,67 V_2O_5 \cdot H_2O$, $46,24 V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$; $40,08 V_3O_7 \cdot H_2O$. Смесь кристаллогидратов была перемешана с углеродом в виде газовой сажи в соотношении 1:1 по массе с целью реализации реакции



В качестве исходных компонентов при проведении работы применяли оксид ванадия(III) V_2O_3 (ч., ТУ 6-09-4252–76, Уральский завод химреактивов), гидрид титана TiH_2 марки А50 (ТУ 14-1-2159–77, ОАО «Полема») и углерод технический марки Т-900 (ГОСТ 7885–86, ООО «Омск Карбон Групп»). Крупность гидрида титана, применяющегося в работе в качестве дополнительного карбидообразователя, не превышает 40 мкм.

Порошковая субстанция, содержащая кристаллогидраты и углерод, была подвержена процедуре плазмохимического синтеза в низкотемпературной (4000 – $6000^\circ C$) азотной плазме, методика которой описана в [11]. Переконденсация осуществлялась в закалочной камере, расположенной на выходе из плазмотрона, во вращающемся цилиндре газообразного азота для предотвращения взаимодействия атомизированных элементов со стенками закалочной камеры и загрязне-

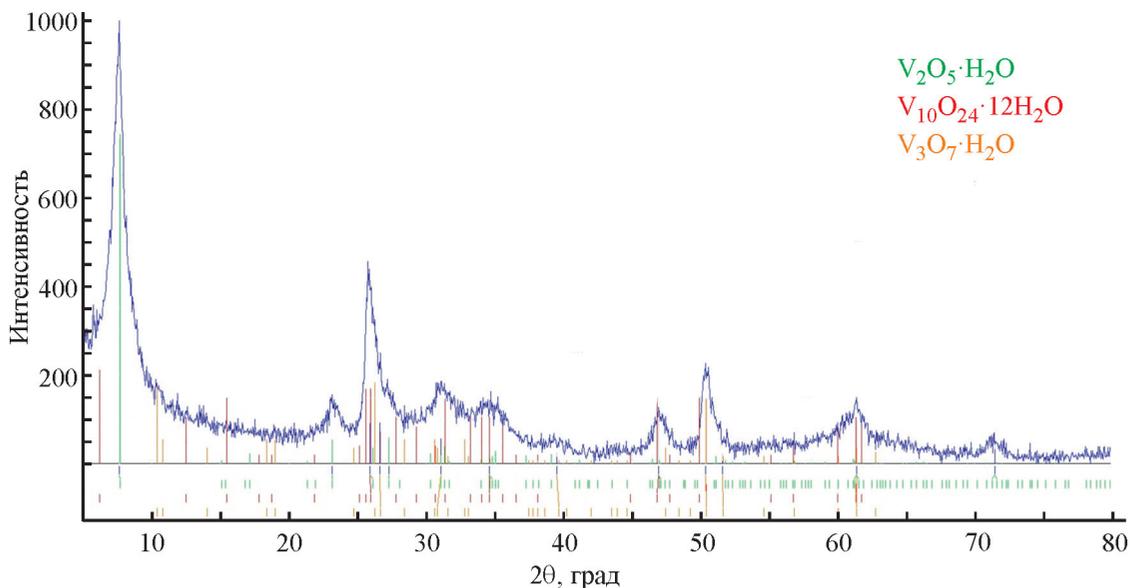


Рис. 1. Рентгенограмма смеси кристаллогидратов, использованных в качестве сырья для получения карбидов ванадия в процессе плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации.

ния конечных продуктов посторонними примесями. Переконденсированная смесь пневмотранспортом на основе газообразного азота была перемещена для сепарирования, неиспаренные остатки и достаточно крупные частицы кристаллогидратов и углерода отсеивались в бункер, в циклоне вихревого типа производился отбор ультрадисперсной фракции продуктов синтеза, а нанокристаллическая фракция оседала на фильтре рукавного типа. Переконденсированные порошки подвергались капсулированию в смеси па-

ров бензина и органической составляющей для понижения пирофорности и длительного хранения в нормальных условиях.

Все исходные и переконденсированные порошковые продукты были исследованы методами рентгенографии на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($CuK\alpha$) в интервале углов $2\theta = 5-80^\circ$ с шагом съемки 0.05° и временем экспозиции 2 с на точку (табл. 1, рис. 1, 2) и растровой электронной микроскопии (рис. 3) с применением

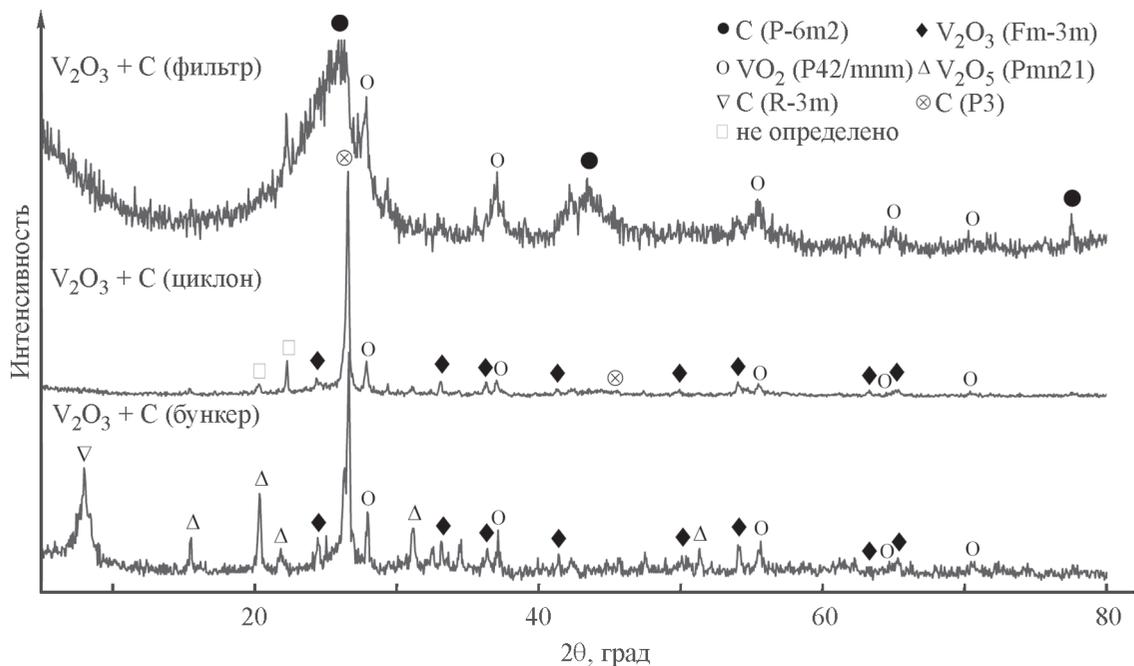


Рис. 2. Рентгенограммы фракций $V_2O_3 + C$ из бункера, циклона и фильтра после переконденсации.

Таблица 1

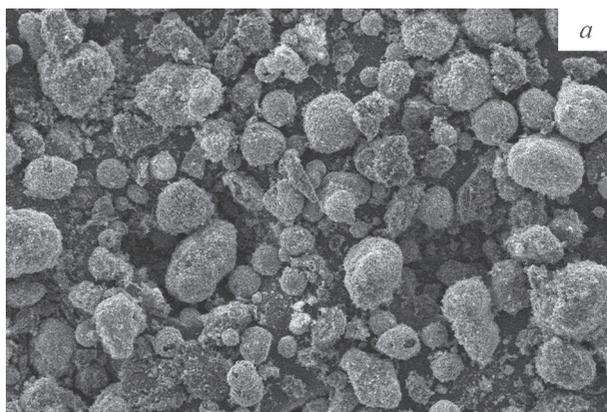
Фазовый состав, пикнометрическая плотность, площадь удельной поверхности и расчетный средний размер частиц в зависимости от стадии выгрузки продуктов плазмохимического синтеза

Фракция	Фазовый состав, пр. гр., $a, b, c, \text{Å}$	$\rho, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$d, \text{мкм}$
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{C}$ (бункер)	C (пр. гр. P-6m2), $a = 2.4560, c = 20.0880$; VO ₂ (пр. гр. P42/mnm), $a = 4.5170, c = 2.8720$; V ₂ O ₅ (пр. гр. Pmn21), $a = 11.5550, b = 4.3710, c = 3.5570$; C (пр. гр. R-3m), $a = 2.4600, c = 33.4500$	2.875	3.082	0.677
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{C}$ (циклон)	C (пр. гр. P3), $a = 2.4560, c = 16.7400$; VO ₂ (пр. гр. P42/mnm), $a = 4.5170, c = 2.8720$; V ₂ O ₃ (пр. гр. R-3c), $a = 4.9519, c = 14.0024$	2.323	9.164	0.282
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{C}$ (фильтр)	VO ₂ (пр. гр. P42/mnm), $a = 4.5170, c = 2.8720$; C (пр. гр. P-6m2), $a = 2.4560, c = 20.0880$	2.046	3.430	0.855

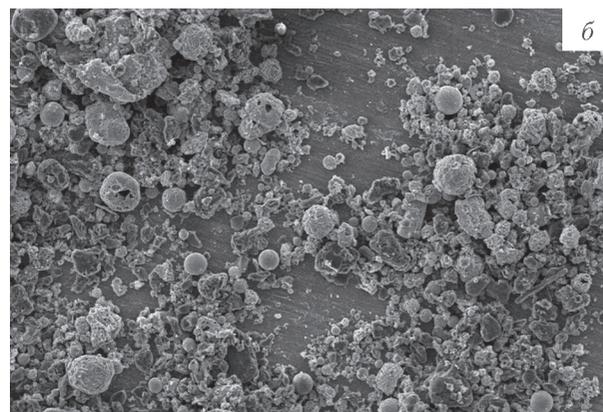
EDX-анализа [JEOL JSM-6390 (W-катод) с приставкой для энергодисперсионного анализа JEM 2300]. Дополнительно для оценки дисперсности плазмохимических порошков применяли гелиевую пикнометрию (AccuPyc II 1340 V1.09) и измерения удельной

поверхности методом полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t) (табл. 1).

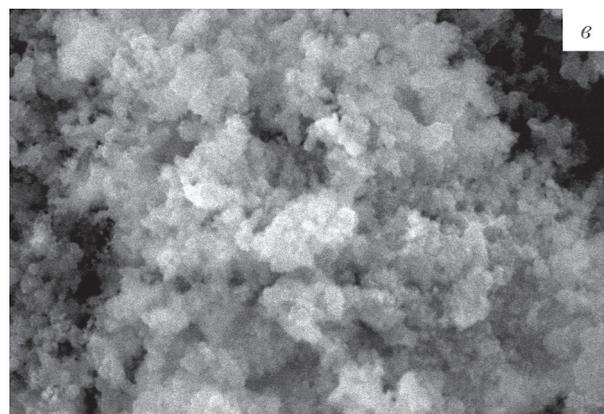
На основе результатов исследований наиболее пригодной по химическому составу и дисперсности



100 мкм



100 мкм



1 мкм

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения переконденсированных фракций $\text{VC}_x + \text{C}$ из бункера (а), циклона (б) и фильтра (в).

была определена фракция из фильтра (рис. 1, 3, в; табл. 1). Исходя из того что плазмохимические процессы в области низкотемпературной плазмы в силу соблюдения действия уравнения Аррениуса можно считать квазиравновесными [12], в качестве продуктов синтеза могут выступать относительно равновесные тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды и т. д.), в том числе и с участием кислорода, присутствующего в исходных материалах.

Также следует отметить, что в ходе переконденсации формируется структура ядро–оболочка в соответствии с теорией Чалмерса [13] и экспериментальными результатами работы [14]. Основу такой структуры в нашем случае составляет ядро из оксикарбида ванадия, которое покрывается оболочкой из свободного углерода.

Порошковые составляющие в различных пропорциях ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$)– TiH_2 (мас%) (90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90) перемешивали вручную, прессовали в таблетки и спекали в шахтной вакуумной печи СШВЛ 0.2/25 при температуре $1500^\circ C$ в течение 40 мин. Столь высокая температура твердофазного синтеза выбрана с целью интенсификации реакционных процессов, протекающих при спекании.

Спеченные порошковые таблетки перетирали и аттестовали методами рентгенографии. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения WinXPow и PowderCell 2.3 с применением соответствующих картотек баз данных ICDD и ICSD.

Обсуждение результатов

Твердофазный синтез является одним из наиболее распространенных способов получения различных порошковых материалов, в том числе и тугоплавких соединений на основе элементов IV–VIA подгрупп Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Несмотря на то что скорости твердофазных реакций значительно ниже по сравнению с жидкофазным спеканием, в таких условиях также можно осуществлять процессы регулируемого химического управления реакциями, направленного на получение соединений заданного элементного и стехиометрического состава.

В проделанной работе управление химическими реакциями по связыванию свободного углерода как в индивидуальные, так и во взаимные оксикарбидные фазы титана и ванадия осуществлялось за счет изменения концентраций нанокристаллических порошков ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$) и гидрида титана TiH_2 .

Склонность к подкислению карбидных фаз TiC и $VC_{0,88}$ с последующим формированием оксикарбидов

TiC_xO_z , VC_xO_z определяется величиной $\Delta G(T)$ при температуре твердофазного синтеза ~ 1700 К, что наиболее соответствует температуре твердофазного синтеза в вакууме ($1500^\circ C$). Анализ соответствующих значений энергий Гиббса фаз TiC и $VC_{0,88}$ * показал, что TiC при $\Delta G(1700\text{ К}) = -163.288$ кДж·моль⁻¹ более склонен к окислению в условиях твердофазного синтеза по сравнению с карбидом ванадия $VC_{0,88}$ [$\Delta G(1700\text{ К}) = -90.629$ кДж·моль⁻¹].

Результаты рентгенографических исследований (рис. 4, табл. 2) подтверждают данные термодинамического анализа. Так, по мере уменьшения концентрации ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$) и увеличения концентрации TiH_2 в спеченных образцах наблюдается увеличение содержания оксикарбидов титана различной стехиометрии, определенной в соответствии с [16]. Количественная составляющая свободного углерода в виде гексагональной структурной модификации (пр. гр. P63/mmc) уменьшается при содержании TiH_2 в исходной смеси от 10 до 50 мас% (табл. 2, опыты № 1–5), а затем с изменением на ромбоэдрическую модификацию (пр. гр. R-3m) происходит нелинейное изменение его содержания (табл. 2, опыты № 6–8). Следует отметить, что, обладая значительной взаимной растворимостью, как карбиды, так и оксикарбиды титана и ванадия при высоких температурах склонны к образованию двойных оксикарбидов $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ и $V_{1-n}Ti_nC_xO_z$ (табл. 2, опыты № 1–7), что предположительно зафиксировано нами на основе данных [16]. При содержании в исходных образцах 70–80 мас% TiH_2 в продуктах спекания обнаружены лишь следы предположительно $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$. В образцах с большим содержанием гидрида титана (90 мас%, табл. 2, опыт № 9) фаза $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ после спекания не обнаружена. В этом случае в процессе твердофазного спекания в вакууме наряду с оксикарбидом титана появляется металлический титан в виде гексагональной модификации (пр. гр. P63/mmc). При этом свободный углерод и какие-либо двойные оксикарбиды $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ рентгенографически не зафиксированы.

Суммируя данные о фазовых составляющих после твердофазного синтеза механических смесей порошков ($VC_{0,40}O_{0,53}-C_{своб}$)–10–90 мас% TiH_2 , можно отметить, что в интервале 20–70 мас% содержания TiH_2 в процессе спекания наряду с оксикарбидными фазами TiC_xO_z формируются сложные титан-ванадиевые оксикарбиды различного состава, причем содержание ванадия в этих твердых растворах уменьшает-

* *Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Ed. / In collab. with G. Platzki. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. P. 1674, 1766.*

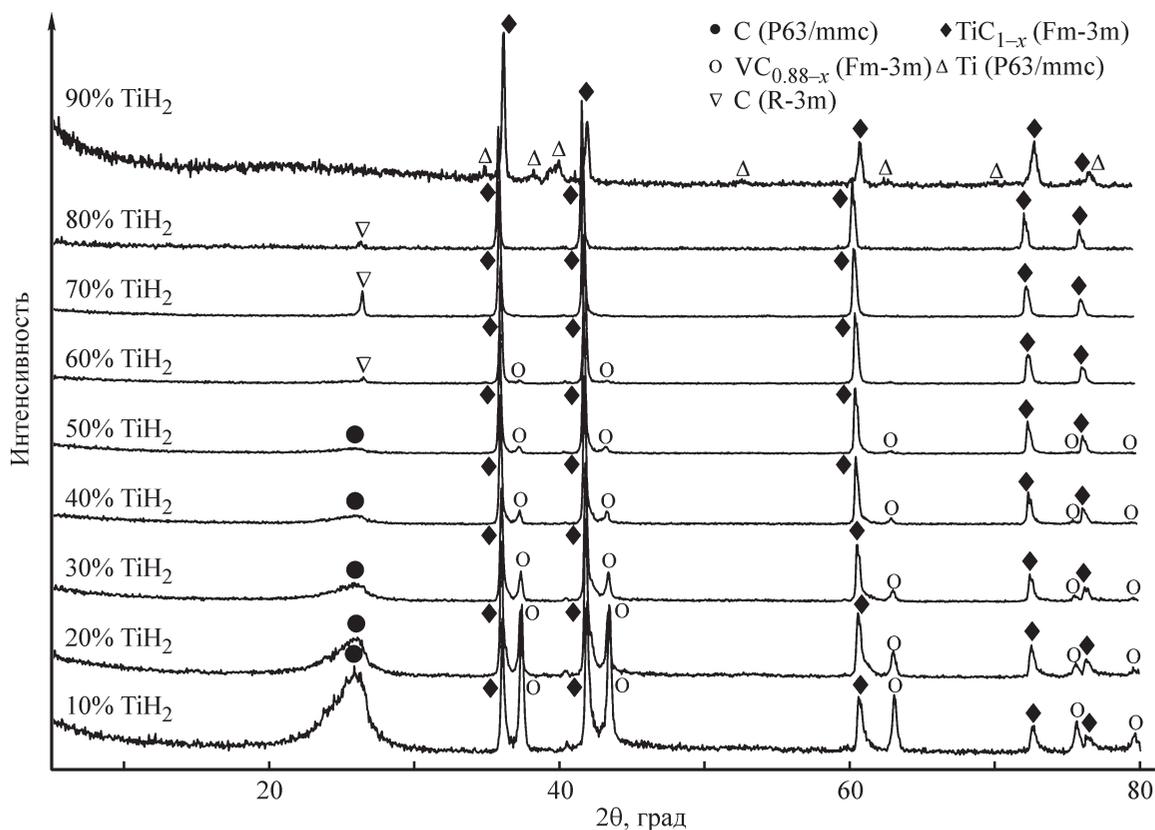


Рис. 4. Дифрактограммы спеченных образцов $(VC_{0.40}O_{0.53}-C_{сво6})-10-90$ мас% TiH_2 .

ся с увеличением концентрации TiH_2 . Аналогичный эффект наблюдается и в процессе изменения параметров элементарных ячеек оксикаридов $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ в зависимости от концентрации TiH_2 в интервале 10–40 мас%. Параметры элементарных ячеек растут (рис. 5, а), что может быть связано с увеличением концентрации титана при постоянной концентрации ванадия в металлической подрешетке (табл. 2, опыт № 1–4). Затем в интервале концентраций TiH_2

50–80 мас% (табл. 2, опыты № 5–8) наблюдается понижение параметра элементарной ячейки.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (табл. 2) спеченных образцов, в неметаллической подрешетке карбидных фаз наряду с углеродом могут присутствовать азот и кислород, так как переконденсация осуществлялась в азотной плазме. В то же время данные рентгенографических исследований иллюстрируют наличие твердых растворов

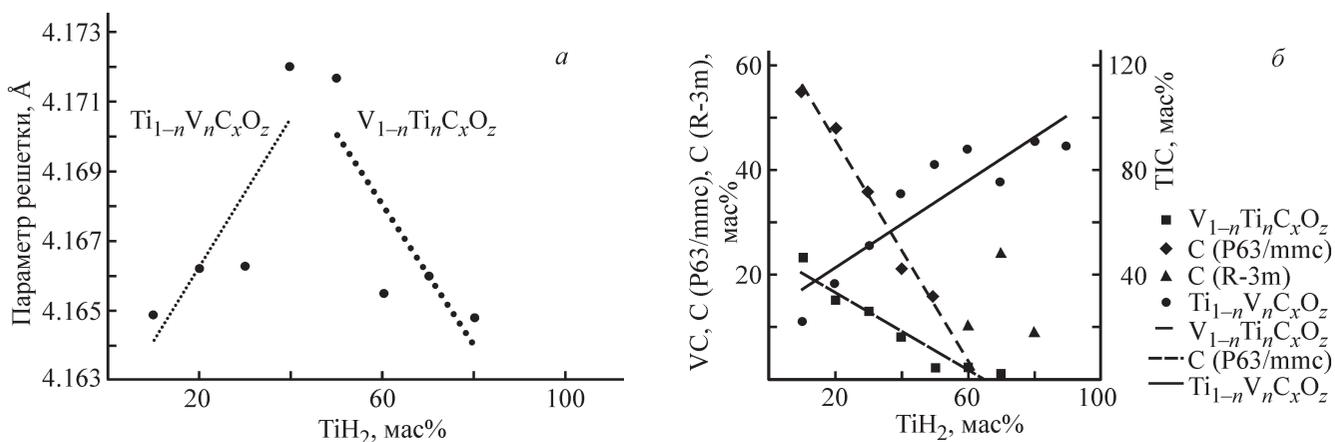


Рис. 5. Зависимости параметра решетки $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ и $V_{1-n}TnC_xO_z$ от содержания TiH_2 (а) и изменение содержания фаз в спеченных образцах в зависимости от количества TiH_2 (б).

Таблица 2
Фазовый состав спеченных композиций ($VC_{0.40}O_{0.53} + C_{своб}$)–10–90 мас% TiH_2

№ опыта	Состав, мас%	Фазовый состав, мас%; $a, c, (\pm 0.0001 \text{ \AA})$
1	90($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–10 TiH_2	C (пр. гр. P63/mmc) (55%) $a = 2.4752, c = 6.8240$ $TiC_{0.71}O_{0.28}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (22%) $a = 4.3163$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (23%) $a = 4.1649$
2	80($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–20 TiH_2	C (пр. гр. P63/mmc) (48%) $a = 2.4726, c = 6.8240$ $TiC_{0.73}O_{0.27}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (37%) $a = 4.3171$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (15%) $a = 4.1662$
3	70($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–30 TiH_2	C (пр. гр. P63/mmc) (36%) $a = 2.4754, c = 6.8240$ $TiC_{0.73}O_{0.27}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (51%) $a = 4.3174$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (13%) $a = 4.1663$
4	60($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–40 TiH_2	C (пр. гр. P63/mmc) (21%) $a = 2.4801, c = 6.7915$ $TiC_{0.73}O_{0.27}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (71%) $a = 4.3170$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (8%) $a = 4.1720$
5	50($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–50 TiH_2	C (пр. гр. P63/mmc) (16%) $a = 2.4796, c = 6.8240$ $TiC_{0.73}O_{0.27}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (82%) $a = 4.3171$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (2%) $a = 4.1717$
6	40($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–60 TiH_2	C (пр. гр. R-3m) (10%) $a = 2.4842, c = 10.1027$ $TiC_{0.84}O_{0.12}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (88%) $a = 4.3165$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (2%) $a = 4.1655$
7	30($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–70 TiH_2	C (пр. гр. R-3m) (24%) $a = 2.4841, c = 10.0851$ $TiC_{0.73}O_{0.27}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (75%) $a = 4.3174$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (следы 0.8%) $a = 4.1660$
8	20($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–80 TiH_2	C (пр. гр. R-3m) (9%) $a = 2.4862, c = 10.1008$ $TiC_{0.81}O_{0.21}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (91%) $a = 4.3178$ $Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ (пр. гр. Fm-3m) (следы 0.2%) $a = 4.1648$
9	10($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)–90 TiH_2	$TiC_{0.47}O_{0.23}^*$ (пр. гр. Fm-3m) (89%) $a = 4.2896$ Ti (пр. гр. P63/mmc) (11%) $a = 2.9505, c = 4.6826$

* В соответствии с данными [15].

$Ti_{1-n}V_nC_xO_z$ и $V_{1-n}Ti_nC_xO_z$ (рис. 5, а) и изменение содержания фазовых составляющих в зависимости от количества гидрида титана TiH_2 (рис. 5, б).

Данные рентгенографии хорошо подтверждают результаты растровой электронной микроскопии. В режиме фазового контраста отчетливо видно (рис. 6, а), что спеченная композиция является двухфазной. Мелкие темные зерна, составляющие каркас таблетки, представляют собой карбид титана, крупные светлые участки — твердый раствор на основе металлического титана, содержащий также ванадий и неметаллические элементы. То, что карбид ванадия растворяется именно в металлическом титане, подтверждается не только электронно-микроскопическими изображениями, но и результатами EDX-анализа (табл. 3). Хотя области, анализируемые этим методом, могут включать несколько фаз, участки 7 и 8, очевид-

но, практически однофазны и содержат твердый раствор ванадия, углерода и кислорода в металлическом титане. Присутствие металлической фазы, характеризующейся существенно более низкой температурой плавления, чем карбидные фазы, вызывает также существенное улучшение спекаемости порошковых композиций. Действительно, смеси № 1–8 в отличие от № 9 представляют собой спеченные порошковые композиции ($VC_{0.40}O_{0.53}-C_{своб}$)– x мас% TiH_2 , не обладающие жестким каркасом. В качестве иллюстрации на рис. 6, б, в приведены электронно-микроскопические изображения спеченного образца № 2. Это трехфазный образец, состоящий из мелких зерен оксикарбида титана, оксикарбида титана и ванадия (наиболее светлые участки) и углерода.

Обобщая полученные результаты, последовательность процессов, протекающих при твердофазном

Таблица 3

Химический состав спеченной смеси
(VC_x + C)–90 мас% TiH₂ по результатам EDX-анализа

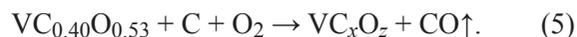
№ смеси*	Химический состав образца, ±2 мас%				
	Ti	C	N	O	V
1	97.1	1.7	1.1	—	—
2	97.1	2.0	0.9	—	—
3	97.2	1.2	1.2	0.5	—
4	96.9	1.7	1.4	—	0.1
5	96.1	2.0	2.0	—	—
6	96.9	0.9	1.2	—	1.0
7	93.4	0.5	1.2	1.3	3.7
8	96.2	0.9	1.2	—	1.8
9	94.9	0.7	1.1	2.4	1.0
10	94.1	—	1.4	1.2	3.9

* № смеси соответствует точке на рис. 6, а.

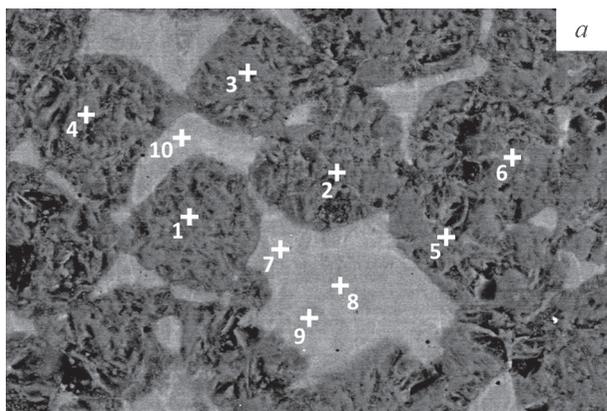
спекании изученных систем, можно описать следующим образом. При достижении температуры примерно 300°C начинается разложение гидрида титана:



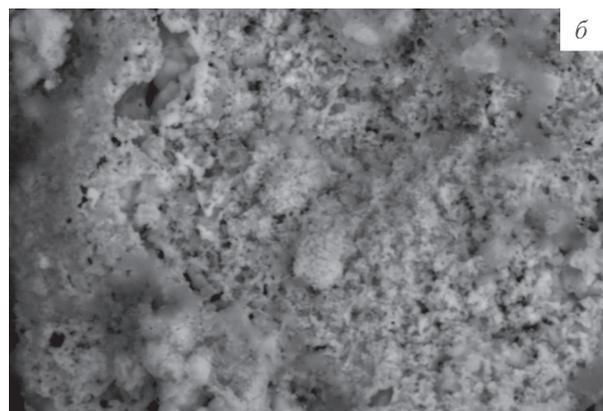
Эта реакция продолжается и при дальнейшем повышении температуры. При температурах ~900°C происходит взаимодействие титана и углерода с образованием карбида, а также восстановление оксикарбида ванадия:



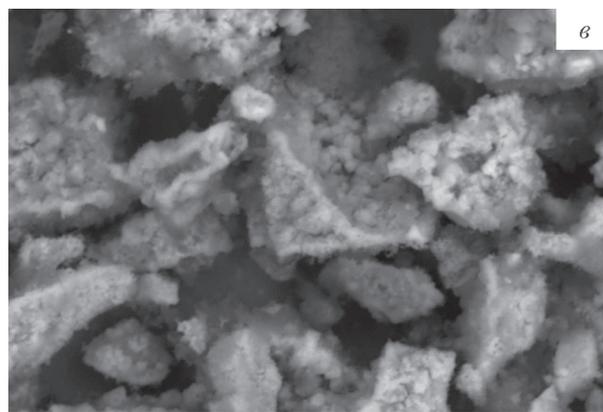
Если содержание гидрида титана не превышает необходимое для связывания свободного углерода по реакции (4), то в результате термообработки образуются двух- или трехфазные образцы, содержащие названные оксикарбиды титана и титана-ванадия и углерод. В противном случае формируется двухфаз-



10 мкм



5 мкм



5 мкм

Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения участков спеченных образцов 10 мас% (VC_{0.40}O_{0.53}–C_{своб})–90 мас% TiH₂ (а) и 80 мас% (VC_{0.40}O_{0.53}–C_{своб})–20 мас% TiH₂ (б, в).

ная система, в состав которой входят карбид титана с пониженным содержанием углерода и твердый раствор на основе металлического титана. Следует еще раз отметить, что и тугоплавкие, и металлическая

фазы могут содержать также некоторое количество кислорода и азота.

Ниже представлены обобщенные схемы процессов спекания образцов разного состава:

Схема твердофазного взаимодействия для образцов с 10–80 мас% TiH_2

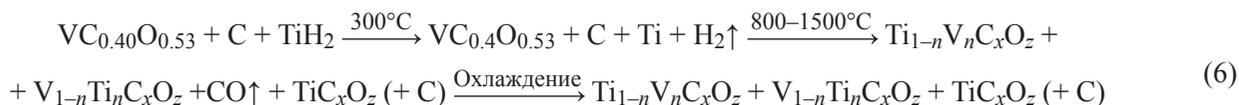
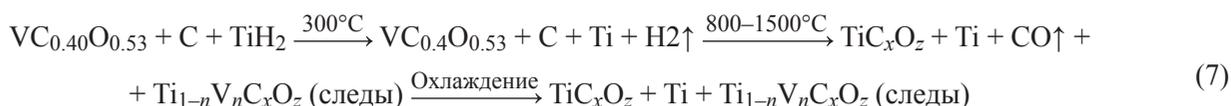


Схема твердофазного взаимодействия для образца с 90 мас% TiH_2



Выводы

В процессе высокотемпературного вакуумного спекания механической смеси, содержащей нанокристаллический оксикарбид ванадия и микрокристаллический гидрид титана, наблюдается формирование оксикарбидов титана, содержание которых увеличивается с одновременным убыванием оксикарбиновых фаз ванадия. Данный процесс может быть реализован как в лабораторных, так и в заводских условиях. Дополнительно представлены схемы твердофазного взаимодействия в изучаемых системах в зависимости от содержания гидрида титана.

дия в условиях низкотемпературной азотной плазмы из механической смеси разложившегося V_2O_5 и углерода в виде газовой сажи; А. Н. Ермаков и И. В. Лужкова осуществляли высокотемпературное вакуумное спекание образцов; Ю. А. Авдеева провела исследования методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии с EDX-анализом; Л. Х. Аскарова проводила анализ литературных источников и участвовала в обработке данных. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. Г. Зайнулин планировал экспериментальные исследования, наряду со всеми соавторами статьи участвовал в обсуждении полученных экспериментальных материалов и осуществлял корректировку рукописи статьи; Э. К. Добринский осуществлял плазменную переконденсацию оксикарбидов вана-

Информация об авторах

Авдеева Юлия Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1470-0476>
Ермаков Алексей Николаевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-5292>
Лужкова Ирина Викторовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9123-5371>
Аскарова Люция Хакимовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1124-9819>
Добринский Эдуард Константинович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2148-5663>
Зайнулин Юрий Галиулович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5278-4415>

Список литературы

- [1] Petkov V., Trikalitis P. N., Bozin E. S., Billinge S. J. L., Vogt T., Kanatzidis M. Structure of V_2O_5 center dot nH_2O xerogel solved by the atomic pair distribution function technique // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 34. P. 10157–10162.
<https://doi.org/10.1021/ja026143y>

- [2] *Cesbron F., Vachey H.* La bariandite, nouvel oxyde hydraté de vanadium (IV) et (V) // *Bull. Soc. fr. Minéral.* 1971. V. 94. P. 49–54.
- [3] *Theobald F., Cabala R.* Hydrate $V_3O_7 \cdot H_2O$ // *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences. Ser. C: Sciences Chimiques.* 1970. V. 270. P. 2138–2141.
- [4] *Купарисов С. С., Либенсон Г. А.* Порошковая металлургия. М: Металлургия, 1972. С. 170–182.
- [5] *Андриевский Р. А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 5. С. 431–448 [*Andrievskii R. A.* The synthesis and properties of nanocrystalline refractory compounds // *Russ. Chem. Rev.* 1994. V. 63. N 5. P. 411–427. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n05ABEH000094>].
- [6] *Авдеева Ю. А., Ермаков А. Н., Лузжкова И. В., Аскарова Л. Х., Добринский Э. К., Зайнулин Ю. Г.* Механизм жидкофазного взаимодействия нанокристаллической композиции ($VC_{0.40}O_{0.53}-C$) с никелем // *Рос. нанотехнологии.* 2018. Т. 13. № 5–6. С. 48–53 [*Avdeeva Yu. A., Ermakov A. N., Luzhkova I. V., Askarova L. Kh., Dobrinskii E. K., Zainulin Yu. G.* Mechanism of liquid-phase interaction of nanocrystalline composition ($VC_{0.40}O_{0.53}-C$) with nickel // *Nanotechnologies in Russia.* 2018. V. 13. N 5–6. P. 261–267. <https://doi.org/10.1134/S1995078018030035>].
- [7] *Спивак Л. В., Щепина Н. Е.* Термическая декомпозиция гидрида титана // *Альтернатив. энергетика и экология.* 2015. № 21. С. 84–99 [*Spivak L. V., Shchepina N. E.* Thermal decomposition of titanium hydride // *Alternative Energy and Ecology.* 2015. N 21. P. 84–99. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.21.010>].
- [8] *Zhao Y., Zhou W., Zhang J., Huang Q., Xiong W.* Effect of carbon addition on the densification behavior, microstructure evolution and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 4. P. 5487–5496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.097>
- [9] *Аскарова Л. Х., Григоров И. Г., Зайнулин Ю. Г.* Жидкофазное взаимодействие в системе $TiC_{0.5}N_{0.5}-TiNi-Ti$ // *Металлы.* 1998. № 2. С. 20–24.
- [10] *Аскарова Л. Х., Щипачев Е. В., Ермаков А. Н., Григоров И. Г., Зайнулин Ю. Г.* Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида — нитрида титана с титан-никелевой связкой // *Неорган. материалы.* 2001. Т. 37. № 2. С. 207–210.
- [11] *Стороженко П. А., Гусейнов Ш. Л., Малашин С. И.* Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // *Рос. нанотехнологии.* 2009. № 1–2. С. 27–39 [*Storozhenko P. A., Guseinov Sh. L., Malashin S. I.* Nanodispersed powders: Synthesis methods and practical applications // *Nanotechnologies in Russia.* 2009. V. 4. N 5. P. 262–274. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>].
- [12] *Polak L.* Elementary chemical processes and kinetics in a non-equilibrium and quasi-equilibrium plasma // *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. N 3. P. 307–342.
- [13] *Чалмерс Б.* Теория затвердевания / Пер. с англ. под ред. М. В. Приданцева. М.: Металлургия, 1968. С. 82–88 [*Chalmers B.* Principles of solidification. 2nd Ed. New York; London; Sidney: John Wiley & Sons, Inc. 1964. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1854-5_5].
- [14] *Жуков М. Ф., Черский И. Н., Черепанов А. Н., Коваленко Н. А., Сабуров В. П., Галевский Г. В., Андрианова О. А., Крушенко Г. Г.* Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука, 1999. С. 45–48.
- [15] *Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Гусев А. И., Губанов В. А., Курмаев Э. З.* Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 4–7.
- [16] *Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.* Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. М.: Наука, 1981. С. 9–13.