

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА НИТРИДА ТИТАНА

В.В. Загоржевский, И.Д. Ковалев, Ю.Н. Баринов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия
zakvl@ism.ac.ru

Использование нанопорошков при производстве керамики позволяет получить новые материалы с более высокими характеристиками по сравнению с материалами полученными из микропорошков. К одним из таких материалов относится порошок нитрида титана. Например, введение нанопорошка нитрида титана в матрицу нитрида кремния ведет к повышению механических свойств керамики таких как прочность, трещиностойкость, модуль Янга [1].

Традиционно нанопорошки нитрида титана получают газофазным или плазмохимическим синтезом. Однако эти методы малопродуктивны и технологически сложны.

Методом СВС-азотирования были получены наноструктурированные порошки нитрида титана, где в качестве азотируемого элемента был использован не порошок титана, а галоидная соль, содержащая титан и аммонийный радикал, а в качестве азотирующего реагента азид натрия. [2].

Известно, что использование газифицирующихся добавок при СВС таких соединений как нитрид алюминия и нитрид кремния позволяет получать продукты синтеза с более тонкой микроструктурой [3, 4].

В нашей работе представлены результаты экспериментов по синтезу нитрида титана при низком давлении азота из порошков титана, полученных разными способами с участием газифицирующейся добавки – хлористого аммония.

Для исследований использовали три марки порошка титана полученного разными способами и имеющих отличающуюся между собой микроструктуру.

1. Порошок титана марки ПТМ, получают кальций-гидридным восстановлением двуокиси титана. $S_{уд.}=0,6\text{м}^2/\text{г.}$, кислород–0,5%масс.
2. Порошок титана ПТХ 7-1, получают восстановлением четыреххлористого титана порошком магния. $S_{уд.}=3,0\text{м}^2/\text{г.}$, кислород–2,5 %масс.
3. Порошок титана марки ТМ-2, получают магнийтермическим восстановлением двуокиси титана. $S_{уд.}=7,0\text{м}^2/\text{г.}$, кислород–3,5 %масс.

Размер частиц порошков титана менее 100мкм. Размер частиц хлористого аммония менее 500мкм. Смешивание сухих компонентов шихты проводили в барабане в течение 30 минут без использования мелющих тел. Масса навески 0,3 кг. Эксперименты проводили в реакторе СВС объемом 30л. Начальное давление азота 6 атм.

Для экспериментов использовали реакционные смеси состава $Ti+NH_4Cl$ с содержанием NH_4Cl 40–50–60 %масс.

Экспериментально установлено, что при горении смесей порошков титана и хлористого аммония температура горения и скорость горения снижаются с увеличением доли NH_4Cl в шихте (табл. 1). Температурные профили существенно отличаются между собой в зависимости от марки порошка титана, рис. 1. При горении порошка титана марки ТМ-2, который имеет тонкое строение микроструктуры наблюдается быстрый рост температуры, излом кривой и узкая зона догорания, рис. 1а. По мере увеличения размера структурной единицы частиц порошка титана, ширина зоны догорания увеличивается. Наиболее широкая зона догорания у порошка марки ПТМ с удельной поверхностью $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$., рис. 1б.

Таблица 1. Температуры и скорости горения реакционных смесей

№ п/п	Марка титана	Параметр	Содержание NH_4Cl , %масс.		
			40	50	60
		Расчетная температура горения, °С	2179	1406	515
1	ПТМ	Температура горения, °С	1430	1366	780
		Скорость горения, мм/с	1,41	0,94	0,27
2	ПТХ 7-1	Температура горения, °С	1335	1243	585
		Скорость горения, мм/с	1,33	0,63	0,14
3	ТМ-2	Температура горения, °С	1351	1017	510
		Скорость горения, мм/с	5,0	2,2	0,4

Установлено, что скорость горения существенно зависит от строения микроструктуры порошков титана. Наибольшая скорость горения у смеси на основе порошка титана марки ТМ-2 который имеет наиболее развитую поверхность по сравнению с порошками титана марки ПТХ 7-1 и ПТМ. Но температура горения ниже, видимо из-за высокого содержания примеси кислорода (3,5%масс.). Таким образом, температура горения выше у более чистого по кислороду порошка титана. Скорость горения выше у порошка титана с более развитой поверхностью.

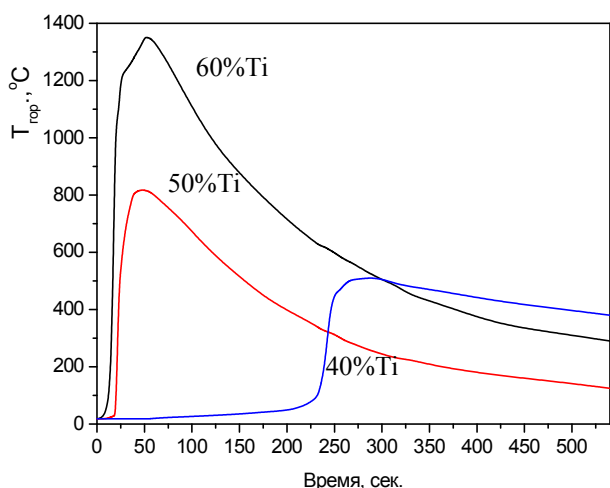


Рис. 1а. Температурные профили горения шихты на основе порошка титана марки ТМ-2.

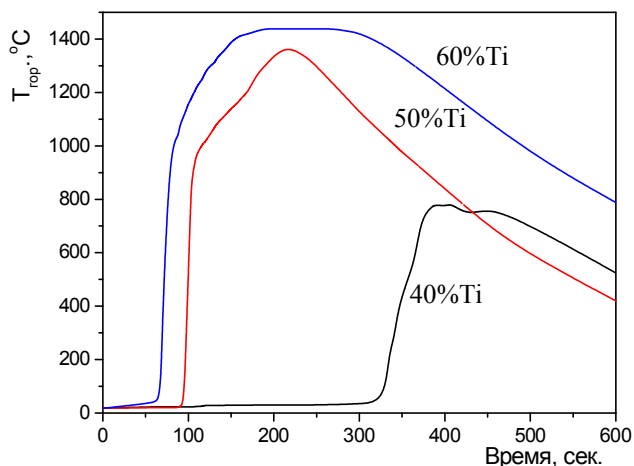


Рис. 1б. Температурные профили горения шихты на основе порошка титана марки ПТМ.

С помощью электронной микроскопии установлено, что продукты синтеза представляет собой полые наноструктурированные частицы нитрида титана (повторяющие форму частиц исходного титана), но состоящие из частиц нитрида титана равноосной формы размером 50-500нм, рис.2. При увеличении доли NH_4Cl в шихте размер структурной единицы снижается, а удельная поверхность TiN возрастает. Так же установлено, что величина удельной поверхности зависит от микроструктуры

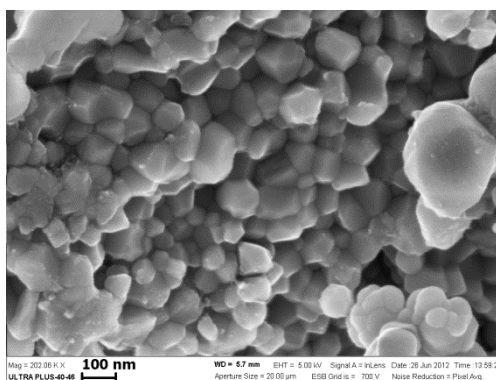
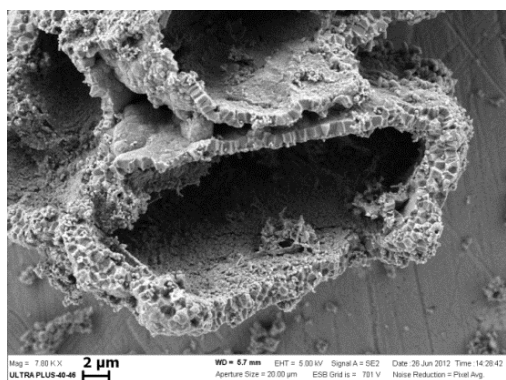


Рис. 2. Микроструктура наноструктурированных частиц нитрида титана при разном увеличении. Получены из титана марки ПТХ7-1 +40% NH_4Cl .

исходного порошка титана. Наибольшая удельная поверхность была достигнута при использовании порошка титана марки ТМ-2 с развитой поверхностью и дендритной структурой частиц. В изученном диапазоне концентраций NH_4Cl при были получены порошки нитрида титана с удельной поверхностью от 3,6 до 79,6 $\text{m}^2/\text{г}$.

Анализ рентгенограмм показал образование фазы нитрида титана. Установлено, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте, происходит уширение линий спектра для всех образцов нитрида титана.

В результате обработки экспериментального профиля линий были получены значения углового положения (2θ), интенсивности (I) и полуширины рефлексов (w). Для учета инструментального уширения линий определялась функция инструментального уширения линий эталон LaB_6 (SRM 660A).

Расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) от количества добавки NH_4Cl в исходной шихте, показал, что при использовании титана марки ТМ-2 размер ОКР уменьшается от 150 до 4 нм при содержании добавки NH_4Cl от 40 до 60% масс. При использовании порошка титана марки ПТМ размер ОКР уменьшается от 270 до 40 нм при содержании добавки NH_4Cl от 40 до 60% масс. Полученные данные коррелируют с данными по удельной поверхности.

Изучение химического состава продуктов синтеза, показало, что с увеличением доли хлористого аммония в шихте, содержание азота снижается. Одновременно наблюдалось увеличение содержания примеси кислорода. Для TiN полученных с 40% масс. NH_4Cl наибольшее содержание азота (20,9% масс.) было обнаружено в нитриде титана, полученном из наиболее чистого по кислороду порошка титана марки ПТМ. Минимальное содержание азота (17,1% масс.) зафиксировано в нитриде титана полученном из порошка титана марки ТМ-2. При увеличении доли NH_4Cl в шихте, содержание азота снижалось, а примеси кислорода возрастало. Таким образом, содержание азота в продуктах синтеза коррелирует с температурой горения и содержанием примеси кислорода в исходных порошках титана. Также установлено, что с увеличением удельной поверхности нитрида титана происходит существенное увеличение содержания кислорода. Это видимо происходит в связи с частичным окислением на воздухе наночастиц нитрида титана, которые образуются при синтезе. Таким образом, присутствие кислорода в полученных порошках нитрида титана объясняется двумя причинами: привнесение примеси с порошком титана и частичное окисление синтезированных наночастиц нитрида титана на воздухе и в процессе подготовки образцов для анализа.

Экспериментально установлено, что при горении порошков титана совместно с хлористым аммонием продукт синтеза формируется в виде наноструктурированных частиц нитрида титана. Установлено, что величина удельной поверхности нитрида титана зависит от микроструктуры исходного порошка титана и содержания

газифицирующийся добавки. Наибольшая удельная поверхность TiN была достигнута при использовании порошка титана с развитой поверхностью и дендритной микроструктурой. Наноструктурированные порошки полученные в системе Ti+NH₄Cl+N₂ с содержанием NH₄Cl 50–60% масс. обладают высокой химической активностью, поэтому требуют специальных условий для работы с ними.

Литература

[1] G. Blugan, M. Hadad, J. Janczak-Rusch, J. Kuebler, T. Graule, Jour. of the Amer. Ceram. Soc. 88 (2005) 926–933.

[2] А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова, Изв. Самар. Науч. центра РАН, 11, 3, (2009) 111-116.

[3] V.V. Zakorzhevski, I.P. Borovinskaya, Inter. Jour. of SHS, 7, 2, (1998) 199-208.

[4] V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya, Inter. Jour. of SHS, 20, 3, (2011) 156-160.