

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВС

О.М. Милосердова*, Т.И. Игнатъева, В.Н. Семенова, Т.В. Барина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
*mola@ism.ac.ru

Химические продукты, получаемые методом СВС, представляют собой соединения, синтез которых сопровождается значительным тепловыделением. В результате эти соединения отличаются от своих аналогов, получаемых другими методами, более высокой химической и фазовой чистотой и меньшим содержанием примесей. Накопленный материал по их анализу позволил предположить, что относиться к ним следует, как к новым материалам и разрабатывать новые подходы к проведению химических анализов.

Синтез новых видов тугоплавких материалов с заданными свойствами требует тщательного изучения соотношения этих свойств с химическим составом конечных продуктов. Для установления области практического использования целевых продуктов СВС необходима их полная аттестация, включающая в себя результаты химического анализа на содержание не только основных компонентов, но и примесей, влияющих на свойства синтезированных материалов.

Все сказанное выше указывает на важную роль химического анализа в развитии СВС-технологии. Высокая требовательность к установлению стехиометрии основных компонентов в конечном продукте синтеза, к определению содержания примесных элементов, побочных соединений предполагает применение как современных физико-химических методов анализа: атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии, потенциометрии, кулонометрии, хроматографии, так и классических методов «мокрой химии»: комплексонометрического, кислотно-основного, окислительно-восстановительного титрования, гравиметрии.

При определении металлических составляющих в продуктах СВС важным этапом химического анализа является разложение соединения и количественное переведение его в раствор. Данная стадия часто является наиболее длительной в процессе анализа из-за высокой стойкости синтезированных материалов. Для разложения используются разнообразные приемы: сплавление с щелочью,

окислительно-восстановительное плавление, растворение в кислотах. По химической стойкости продукты СВС можно разделить условно на следующие группы (табл.1).

Таблица 1. Способы разложения СВС-порошков и перевода их в раствор

№/№	Анализируемый материал	Условия разложения
I	Нитриды: AlN; Si ₃ N ₄ , BN; BN-SiO ₂ ; BN-SiC Карбиды: SiC; B ₄ C; WC; MoC; TiC; Бориды: TiB ₂ ; ZrB ₂ ; (Ti,Cr)B ₂ ; BN-TiB ₂ Силициды: MoSi ₂ ; TiSi ₂	Сплавление со щелочью в присутствии окислителя
II	Композитные материалы: (Ti,Cr)C-Me; (Ti,Cr)C; (Ti,W)C; (Ti,Mo,W)C-Me; TiC-TiB ₂ ; (Ti,Cr)B ₂ -Me	Предварительная обработка кислотами (HF-H ₂ SO ₄ или HF-HNO ₃), затем сплавление с KOH
III	Карбиды: Cr ₃ C ₂ ; Cr ₃ C ₂ -Me; (Ti,Cr)C; (Ti,W)C; (Ti,Cr)C-Me Интерметаллиды: Ni-Al; Ni-Cr; Fe-Al; Co-Al Сложные оксиды: (La, Ca, Cr ₂)O _x ; (La,Cr)O _y	Сплавление с K ₂ S ₂ O ₇ или со смесью K ₂ S ₂ O ₇ -Na ₂ S ₂ O ₈
IV	Сложные оксиды: CaTiO ₃ + кальцинат; CaZrTi ₂ O ₇ +кальцинат, CsAlSi ₂ O ₆ +кальцинат (кальцинат – смесь M _x O _y , имитирующая высокоактивные отходы)	Предварительная обработка смесью кислот, затем сплавление с K ₂ S ₂ O ₇
V	Карбиды: TiC; (Ti,Mo)C; (Ti,Mo,W)C; (Ti,Mo,W)C-Me; WC; MoC Карбонитриды: TiCN; (Ti,Mo)CN; Силициды: MoSi ₂ ; TiSi ₂	Разложение смесью кислот HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄

Как видно из таблицы, некоторые соединения (например, сложные карбиды титана-хрома, содержащие их композитные материалы, силициды) можно переводить в раствор по-разному. Это зависит от условий их получения, состава композиционного материала и от применяемого в дальнейшем метода определения элементов.

Сделанная на основе накопленного экспериментального материала классификация продуктов СВС позволяет предопределить метод разложения анализируемого образца.

Полноту протекания процесса СВС можно оценить по содержанию в конечном продукте несвязанных («свободных») элементов или соединений, составляющих исходную шихту для получения целевого соединения (таблица 2).

Таблица 2. Определение свободных элементов в СВС-материалах

Элемент	Метод отделения и определения «свободного» элемента
Углерод	<u>Карбиды и карбонитриды, содержащие Ti, Mo, W:</u> обработка смесью кислот HF-HNO ₃ с последующим сжиганием не растворившегося свободного углерода в атмосфере кислорода при температуре 100-1200 ⁰ С. <u>Карбиды Cr, Si, B, их композиты:</u> сжигание в атмосфере кислорода при более низкой температуре, чем требуется для основного продукта. <u>Окончание анализа:</u> кулонометрическое титрование образовавшегося CO ₂ .
Бор	<u>B₄C, BN и производные на их основе:</u> экстракция бора и оксида бора смесью HF-HNO ₃ . <u>TiB₂, CrB₂, ZrB₂ и их производные:</u> разложение основного продукта раствором серной кислоты, далее экстракция свободного бора из остатка смесью H ₂ O ₂ -HNO ₃ . Экстракция оксида бора водой из другой навески образца. <u>Окончание анализа:</u> потенциометрическое титрование маннитборной кислоты. Содержание свободного бора и B ₂ O ₃ находят из разности двух определений.
Кремний	<u>Кремнийсодержащие продукты:</u> экстракция несвязанного кремния раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт. <u>Окончание анализа:</u> спектрофотометрическое определение кремния в виде кремниймолибденового комплекса; атомно-абсорбционный метод.
Алюминий	<u>Нитрид алюминия:</u> газовольюмометрическое определение водорода, выделяющегося в результате реакции свободного алюминия с соляной кислотой. <u>Интерметаллиды и композиты:</u> экстракция свободного алюминия раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт. <u>Окончание анализа:</u> спектрофотометрическое определение в виде комплекса с хромазуролом С; атомно-абсорбционный метод; титрование с ЭДТА (для больших количеств алюминия).

В таблице 2 приведены примеры определения некоторых элементов в различных классах анализируемых СВС-соединений. При разработке методик определения свободных элементов в синтезированных продуктах необходимо найти оптимальные условия раздельного определения свободного элемента и связанного. Результаты, получаемые при определении «свободных» элементов, позволяют откорректировать параметры проведения процесса СВС и получить однофазный продукт с минимальным содержанием примесей или многофазный продукт с заданным содержанием фаз.

Используя разные приемы разложения СВС-продуктов, разные способы определения элемента в зависимости от природы образца, результаты определения свободных элементов, в том числе не прореагировавших исходных компонентов шихты, можно провести химический фазовый анализ целевого продукта.

В результате можно откорректировать условия горения и состав шихты, количественно определить соотношения фаз в сложных композитных материалах, наличие промежуточного соединения в конечном продукте, установить способ дополнительной очистки соединений для получения высококачественного материала с заданными свойствами.

Литература

[1] Р. Бок. Методы разложения в аналитической химии. Москва, из-во «Химия», 1984.