

## СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА $TiB_2/TiN$

А.Г. Тарасов<sup>\*</sup>, И.А. Студеникин, В.Н. Семенова, Т.И. Игнатьева, Ю.А. Карозина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия  
<sup>\*</sup>[aleksei\\_tarasov@mail.ru](mailto:aleksei_tarasov@mail.ru)

Керамические материалы, такие как бориды и нитриды титана, благодаря их исключительной твердости и стабильности при высоких температурах, являются перспективными соединениями для создания на их основе композиционных материалов [1, 2]. В качестве альтернативы традиционным методам для получения подобных материалов можно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 4].

Основной задачей работы был синтез эвтектического сплава  $TiB_2/TiN$  в режиме горения и исследование его коррозионных свойств. Согласно данным работы [5] в системе  $TiB_2-TiN$  образуется эвтектический сплав ( $T_{пл}=2600\pm 50^{\circ}C$ ) в интервале концентраций (50–40) вес.%  $TiN_{0,96}$  + (50–60) вес.%  $TiB_2$ . Расчетное содержание азота от 11,3 до 9,0 вес.%.

Для практической реализации синтеза была выбрана смесь  $Ti+B$ . Сжигание смеси проводилось в среде азота. Поток газа через образец (спутная фильтрация) обеспечивался подключением к нижней части пробирки через газовую магистраль форвакуумного насоса. Особенность горения данной системы состоит в том, что горячие продукты взаимодействия  $Ti+B$  были способны реагировать с азотом в режиме горения [6]. На процесс синтеза влияли с помощью добавки  $TiH_2$ . Данный способ управления выбран с учетом работ [7, 8], согласно которым возможно воздействовать на процесс горения твердых компонентов с помощью варьирования теплового вклада от реакций, протекающих в газовой фазе. Для проведения химического анализа полученный после горения образец перетирали в агатовой ступке. Кислотное выщелачивание, как независимая дополнительная характеристика чистоты сплава  $TiB_2/TiN$ , оценивалась по изменению химического состава порошкового образца при выдерживании при различной температуре в среде  $HCl$  и  $HNO_3$ .

Для приготовления шихты использовался порошок титана марки ПТОМ, бор аморфный марки Б-99А и гидрид титана ( $TiH_2$ ) производства ИСМАН. Навески исходной смеси были массой 10г. Для экспериментов использовался газ – азот 1-го сорта. Горение образцов изучалось в экспериментальной установке, принципиальная схема основного узла которой представлена на рисунке 1. Поток газа через горящий образец (спутная фильтрация) обеспечивался подключением к нижней части пробирки через газовую магистраль форвакуумного насоса. На верхнем торце засыпки давление поддерживалось равным 0,1 МПа. В ходе экспериментов осуществляли видеозапись процесса горения и измерение давления газа. Более подробное описание методики экспериментов дано в работах [6–8].

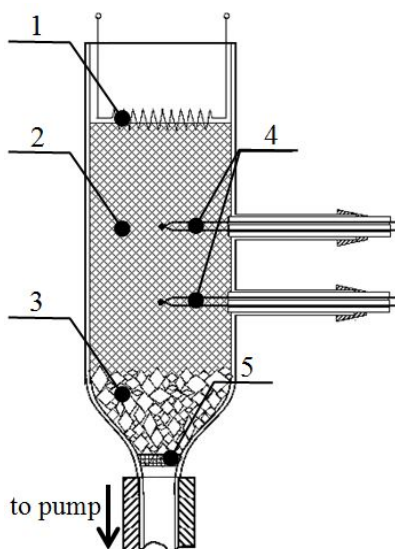


Рисунок 1. Схема основного узла экспериментальной установки: 1 – спираль; 2 – исследуемый состав (шихта); 3 – засыпка из корунда; 4 – термопары (ВР 5/20); 5 – металлическая сетка. Стрелкой обозначено направление потока газа

В результате проведенных экспериментов было установлено, что смесь состава  $Ti+B$  с добавкой  $TiH_2$  способна гореть в потоке азота при содержании гидрида титана до 20 вес.%. По данным рентгенофазового анализа продуктов было установлено, что при содержании гидрида титана равном 10 вес.%. в составе продукта содержатся только целевые фазы:  $TiB_2$  и  $TiN$ . Дальнейшее исследование было продолжено с этим составом.

В результате проведенных исследований было установлено, что горение смеси в среде азота протекало в две стадии (рис. 2): сначала на видеозаписях процесса горения наблюдалось распространение фронта (рис. 2а, 2б), затем объемное повышение яркости

всего образца (рис. 2с, 2d). Покадровый анализ видеозаписей процесса показал, что после инициирования формируется, а затем начинает распространение вдоль засыпки яркая зона ( $U=10,8$  мм/с) (рис. 2а). После достижения фронтом нижнего торца засыпки (рис. 2b) в центре образца формируется ярко светящаяся область (рис. 2с), после чего яркость свечения всего образца возрастает (рис. 2d).

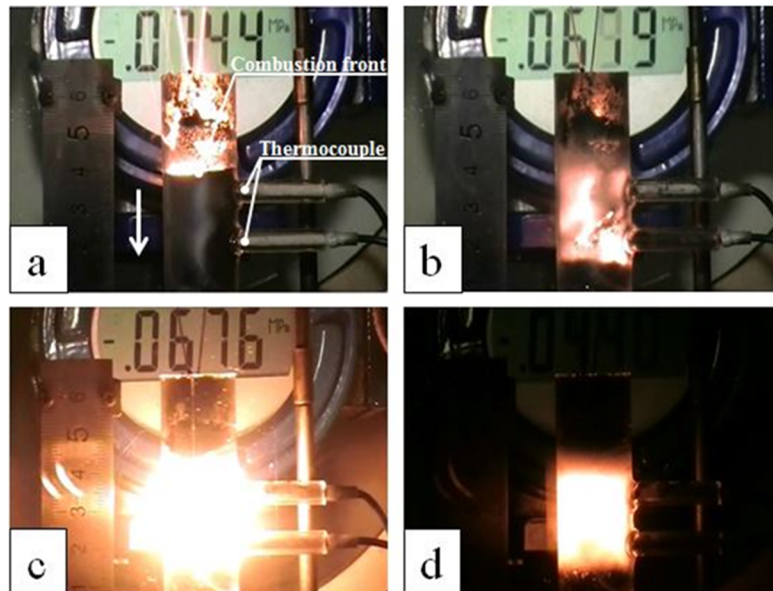


Рисунок 2. Фотографии процесса СВ-синтеза: а – распространение фронта горения по образцу, б – фронт подошел к нижнему торцу образца, с – начало объемного азотирования продукта, д – объемное азотирование продукта. Стрелкой обозначено направление распространения фронта горения и потока азота.  $\Delta P \approx 0,07$  МПа.

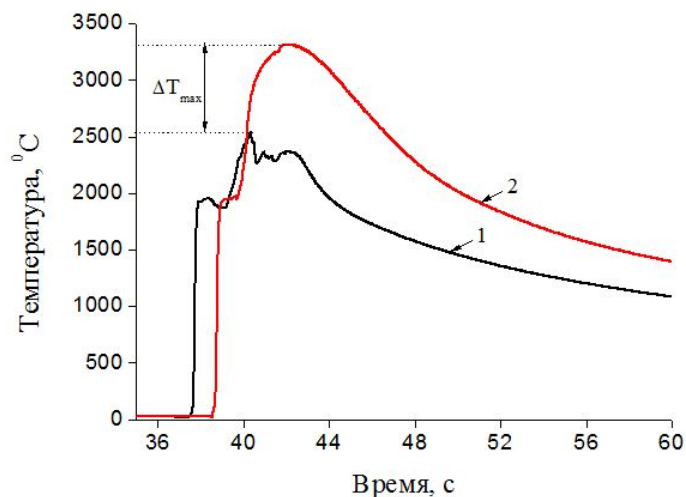


Рисунок 3. Термограмма СВ-синтеза: 1 – верхняя термопара, 2 – нижняя термопара (рис. 1).

На рисунке 3 представлена термограмма процесса синтеза. Как видно из рисунка, после прохождения фронта горения (первый максимум) температура составляет 1950°C. Далее следует еще одно повышение температуры. Максимальная температура по данным нижней термопары составляет величину 3300°C (рис. 1). Максимальное значение, зарегистрированное верхней термопарой, составляет 2530°C. Отметим, что это значение практически совпадает с данными ГОСТ Р 8.585-2001 для вольфрам-рениевых термопар о рабочем диапазоне при кратковременном воздействии. Таким образом, с учетом ГОСТ, можно констатировать то факт, что максимальная температура составляет величину более 2500°C.

Фазовый состав конденсированных продуктов определялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ ). Проба отбиралась из центральной части сгоревшего образца и перетиралась в агатовой ступке до размера частиц менее 125 мкм. Рентгенограмма продукта представлена на рисунке 4а. Как видно из рисунка, в составе синтезированного материала присутствуют только две целевые фазы TiB $_2$  и TiN, что указывает на полное протекание реакций в процессе синтеза. По данным химического анализа конденсированного продукта содержание азота составляет 11,0 вес.%. Фотография микроструктуры излома продукта, полученная с помощью электронного микроскопа, представлена на рисунке 4б. Как видно из рисунка, внешний вид микроструктуры представляет собой смесь мелкодисперсных твердых фаз.

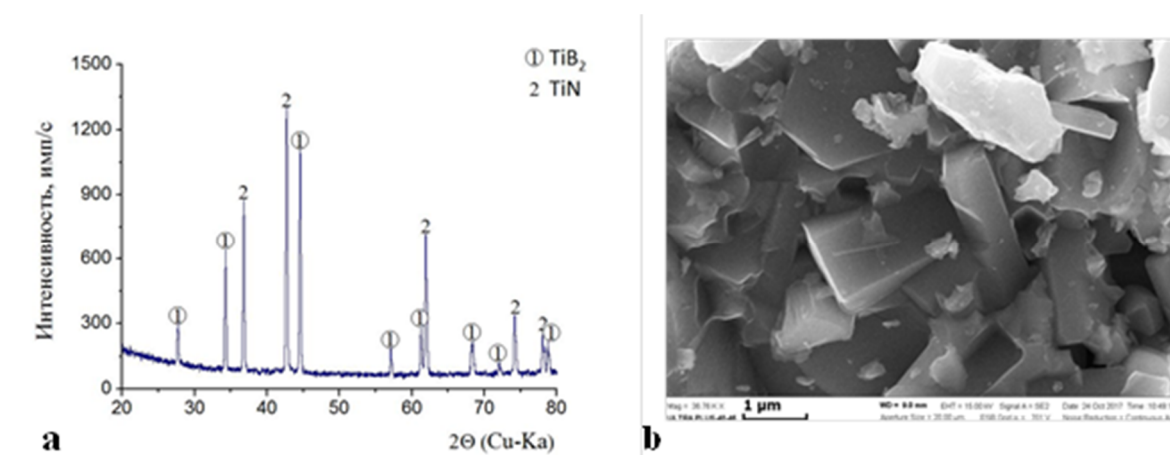


Рисунок 4. Фазовый состав и микроструктура синтезированных образцов: а – дифрактограмма продукта горения; б – микроструктура излома.

Сопоставление полученных данных о максимальной температуре процесса (>2500°C), фазовом составе и содержании азота в составе целевого продукта (11,0

масс.%), а также о внешнем виде микроструктуры излома, с имеющимися в литературе данными [5] свидетельствуют о том, что синтезированный продукт представляет собой эвтектический сплав  $TiB_2/TiN$ .

Проводимое исследование кислотного выщелачивания проводилось в различных средах с применением полного химического анализа начальных, промежуточных и конечных продуктов, а также физико-химических методов анализа (рентгенофазового, микроструктурного и др.).

Отметим, что, в принципе, применение метода кислотного выщелачивания СВС-продуктов позволяет дополнительно увеличивать их дисперсность и получать порошки с совершенной кристаллической решеткой за счет растворения ее дефектов и выделения «первичных» ультра- и наноразмерных частиц [9].

В частности, термохимическая обработка измельченного спека  $TiB_2/TiN$  растворами соляной кислоты сопровождалась выделением газа и разогреванием раствора. Было изучено воздействие соляной кислоты разной молярной концентрации (от 0,2 М до 6,0 М) на исследуемый порошок, как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50–70°C. Время выщелачивания – 2 часа. Химический анализ исследуемых продуктов проводили на определение содержания титана общего и бора общего в фильтрате. Некоторые из полученных данных представлены в таблице.

Таблица 1. Зависимость содержания в фильтрате Ti и B в зависимости от условий выщелачивания.

Концентрация кислоты, М	Температура выщелачивания, °С	Содержание в фильтрате элементов, вес. %	
		Титан	Бор
<b>1,0</b>	25	0,44	0,24
	60	6,1	2,1
<b>6,0</b>	25	1,4	0,5
	60	8,8	3,3

Увеличение содержания титана и бора в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с увеличением концентрации кислоты и температуры процесса (табл. 1).

В результате проделанной работы получен лабораторный образец порошка эвтектического сплава  $TiB_2/TiN$  в количестве 100 г. Полученный образец показал хорошую коррозионную стойкость в среде HCl.

## Литература

- [1] H. Holleck, H. Schulz, *Surface and Coatings Technology*, 36 (3-4), (1988) 707–714.
- [2] W. Gissler, *Surface and Coatings Technology*, 68–69, (1994) 556–563.
- [3] R. Tomoshige, A. Murayama, T. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1997) 761–764.
- [4] C.L. Yeh and G.S. Teng, *Journal of Alloys and Compounds*, (2006) 152–158.
- [5] В.Д. Чупов, С.С. Орданьян, Л.В. Козловский, *Неорганические материалы*, 17 (9), (1981) 1618–1622.
- [6] А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Ю.А. Карозина, *Химическая физика и мезоскопия*, 19 (4), (2017) 507–512.
- [7] А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Ю.Н. Баринов, XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, (2016) 47–50.
- [8] A.G. Tarasov, I.A. Studenikin, and Yu.N. Barinov, *Inter. Journal of SHS*, 26 (2), (2017) 140–141.
- [9] И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.И. Вершинников, Н.В. Сачкова, *Неорганические материалы*, 40 (10), (2004) 1190–1196.