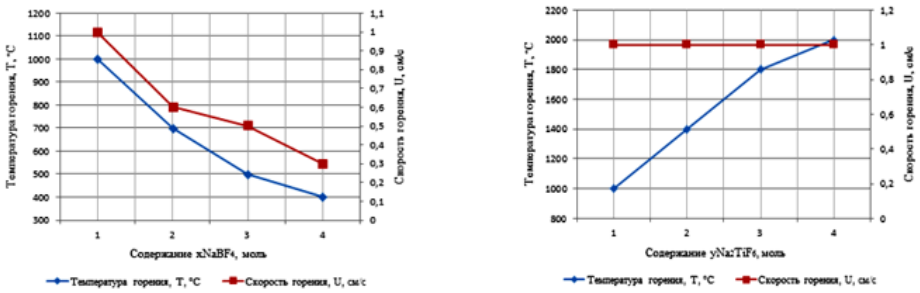
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридной композиции TiN-BN с применением азида натрия

Керсон Ирина Александровна
аспирант ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Кондратьева Людмила Александровна
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматералы»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
E-mail: schiglou@yandex.ru

Целью работы являлось исследование зависимостей выходных параметров горения (температуры и скорости горения) и синтеза (размер и морфология частиц) при разном количестве x и y в системе «$xNaBF_4$-NaN_3-yNa_2TiF_6».

Результаты зависимостей температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системе «xNaBF$_4$-NaN$_3$-yNa$_2$TiF$_6$», представлены на рисунке 1.

Из представленных на рисунке 1 зависимостей видно, что с увеличением содержания $NaBF_4$ в смеси «$NaBF_4$+NaN_3+Na_2TiF_6», скорость и температура горения снижаются, а с увеличением содержания Na_2TiF_6 в смеси «$NaBF_4$+NaN_3+Na_2TiF_6», температура горения растет, скорость горения постоянна.



а) б)

Рисунок 1. Зависимость температуры и скорости горения

от соотношения компонентов в системе «xNaBF$_4$-NaN$_3$-yNa$_2$TiF$_6$»:

а) при x_{NaBF4} = 1,2,3,4 моль; б) при $y_{Na2TiF6}$ = 1,2,3,4 моль

Рентгенофазовый анализ (РФА) конечного промытого продукта горения проводили с помощью дифрактометра ARL X'trA-138. Результаты РФА (рисунок 2) показали, что конечный промытый продукт состоит из фаз: TiN, BN, Ti и Na_3TiF_6, при следующем соотношении:

- при x_{NaBF4}= 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль: TiN = 82 %, BN = 9 %, Na_3TiF_6 = 47 %, Ti = 0 %;
- при x_{NaBF4}= 2 моль и $y_{Na2TiF6}$ = моль: TiN = 62 %, BN = 15 %, Na_3TiF_6 = 21 %, Ti = 2 %;
- при x_{NaBF4} = 3 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль: TiN = 57%, BN = 50%, Na_3TiF_6 = 15%, Ti = 17 %;
- при x_{NaBF4} = 4 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль: TiN = 21 %, BN = 58%, Na_3TiF_6 = 2%, Ti = 19 %;
- при x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 2 моль: TiN = 71 %, BN = 3 %, Na_3TiF_6 = 3 %, Ti = 23 %;

- при x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 3 моль: TiN = 65 %, BN = 0 %, Na_3TiF_6 = 0 %, Ti = 35 %;

- при x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 4 моль: TiN = 53 %, BN = 0 %, Na_3TiF_6 = 0 %, Ti = 47 %.

Из экспериментальных результатов фазового анализа видно, что с увеличением $NaBF_4$ в исходной смеси «$NaBF_4$+NaN_3+Na_2TiF_6» уменьшается количество TiN и галоидной соли Na_3TiF_6, но увеличивается количество BN и появляется Ti в составе конечного продукта. А с увеличением Na_3TiF_6 в исходной смеси «$NaBF_4$+NaN_3+Na_2TiF_6» незначительно уменьшается количество TiN и BN, и в конечном продукте появляется титан. Побочный продукт Na_3TiF_6 отсутствует.

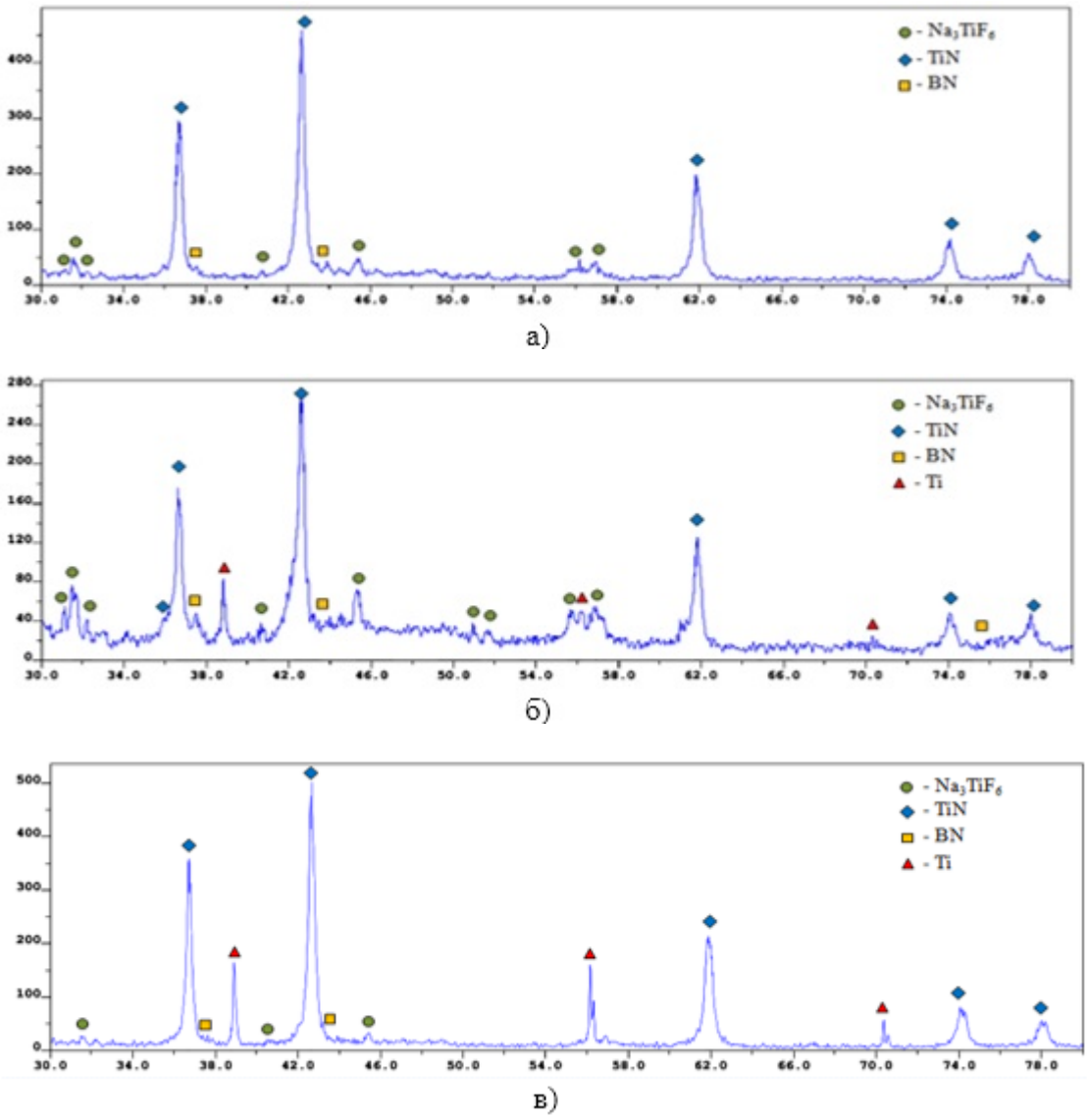


Рисунок 2. РФА конечных промытых продуктов синтеза

системы «$x$$NaBF_4$-$NaN_3$-y$Na_2TiF_6$» с разным соотношением галоидных солей:

а) x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль; б) x_{NaBF4} = 3 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль;

в) x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 3 моль

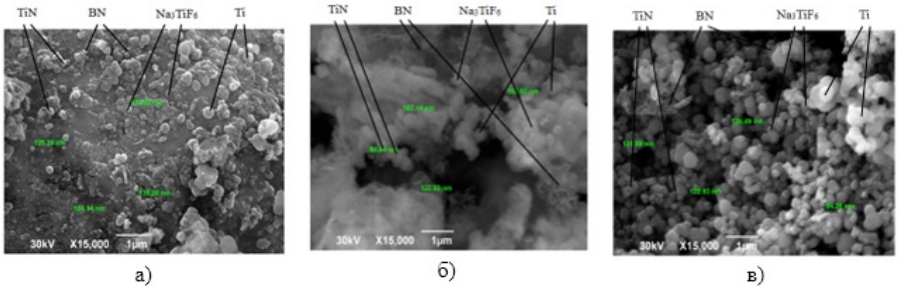


Рисунок 3. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «xNaBF$_4$-NaN$_3$-yNa_2TiF_6»: а) x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль;

б) x_{NaBF4} = 3 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 1 моль; в) x_{NaBF4} = 1 моль и $y_{Na2TiF6}$ = 3 моль

Исследование размера и морфологии конечного продукта проводилось с помощью растрового электронного микроскопа *JSM*-6390А фирмы «*Jeol*» (рисунок 3). Из рисунка 3 видно, что конечный продукт, синтезированный из системы «xNaBF$_4$-NaN$_3$-yNa_2TiF_6» при любом соотношении компонентов x и y представляет собой субмикрокристаллический порошок (TiN, BN, Na_3TiF_6, Ti) равноосной формы размером 100-150 нм [1].

.

Для установления механизма образования нитридной композиции TiN-BN, в наилучшей по выходу конечного продукта системе «2NaBF4-10NaN3-Na2TiF6», была произведена закалка [2] и установлено, что температура горения данной смеси составляет 800 °С, скорость горения – 1,00 см/с (рисунок 1). При закалке образцов исследуемой смеси в интервале температур 500-600 °С рентгенофазовый анализ показал, что продукты синтеза состоят из смеси различных (в зависимости от температуры закалки) фаз: B, Ti, BN, TiN, NaF, N2↑, BF3↑, Na3TiF6.

На основании полученных экспериментальных результатов была построена химическая стадийность образования композиции TiN-BN в системе «2NaBF4-10NaN3-Na2TiF6».

1) Разложение азида натрия NaN3 происходит при ~300°С:

2NaN3 ↑ 2Na + 3N2↑. (1)

2) Тетрафторборат натрия разлагается при нагревании выше температуры плавления (выше 450°С):

NaBF4 ↑ BF3 ↑+ NaF. ` (2)

3) Следом идет реакция взаимодействия фторида с активным натрием, образовавшимся при разложении азида натрия:

BF3 ↑+ 3Na ↑ B + 3NaF. (3)

4) Часть оставшегося натрия вступает в реакцию восстановления с гексафтортитанатом натрия, при температуре разложения Na2TiF6 (~600°С):

5Na + Na2TiF6 ↑ Ti + 6NaF + Na. (4)

5) Далее элементный титан и бор, вступают в реакцию с активным азотом, образуя нитрид титана и нитрид бора (~800°С):

Ti + 0,5N2↑ ↑ TiN. (5)

B + 0,5N2↑ ↑ BN. (6)

Суммарная реакция получения композиции TiN-BN имеет вид:

2NaBF4 + 10NaN3 + Na2TiF6 = TiN-2BN + 14NaF + 13,5N2. (7)

Неполнота прохождения химических реакций, влияющая на параметры горения и синтеза, приводит к появлению в продуктах синтеза чистого непроазотированного титана, который при низких температурах не взаимодействует с азотом и галоидной соли Na3TiF6, которая из-за низких температур горения образуется по реакции:

Na + Na2TiF6 ↑ Na3TiF6. (8)

Таким образом, в данной работе была показана химическая стадийность получения композиции TiN-BN в процессе горения смеси «2NaBF4 + 10NaN3 + Na2TiF6» и установлено, что из-за низких температур горения (менее 600-800°C) в процессе синтеза СВС не происходят все необходимые химические реакции взаимодействия, приводящие к получению чистого целевого продукта - TiN-BN. В конечном продукте самого наилучшего состава на ряду с нитридами TiN (62%) и BN (15%) присутствует Na3TiF6 (21%) и Ti (2%) [3].

Список использованных источников

1. Молодцова К.В., Кондратьева Л.А. Зависимость выходных параметров горения и синтеза от соотношения компонентов в системе «азид натрия - галогениды $NaBF_4$ и Na_2TiF_6» // Международная научно-практическая конференция «Новая наука: от идеи к результату» (29 июня 2016).- г. Сургут, 2016.- С.143-145.
2. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В. Химическая стадийность образования нитридной композиции Si_3N_4-TiN в режиме СВС-Аз // Международный научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования», №8, Том 3, 2016.- С. 76-77.
3. Amosov A.P., Shiganova L.A., Bichurov G.V., Kerson I.A. Combustion Synthesis of TiN-BN Nanostructured Composite Powder with the Use of Sodium Azide and Precursors of Titanium and Boron // Modern Applied Sciences, Vol.9, No.3, 2015, C.133-144.