

СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА TiB₂/TiN

А.Г. Тарасов^{*}, 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. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

* aleksei_tarasov@mail.ru

Введение

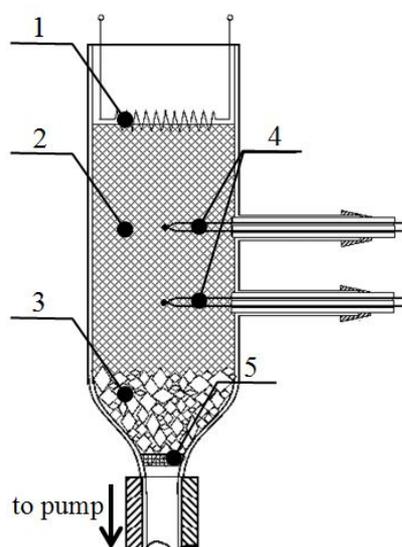
Керамические материалы, такие как бориды и нитриды титана, благодаря их исключительной твердости и стабильности при высоких температурах, являются перспективными соединениями для создания на их основе композиционных материалов [1,2]. В качестве альтернативы традиционным методам для получения подобных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

Основной задачей работы был синтез эвтектического сплава TiB₂/TiN в режиме горения и исследование его коррозионных свойств. Согласно данным работы [5] в системе TiB₂-TiN образуется эвтектический сплав ($T_{пл}=2600\pm 50^{\circ}\text{C}$) в интервале концентраций (50-40) вес.% TiN_{0,96} + (50-60) вес.% TiB₂. Расчетное содержание азота от 11,3 до 9,0 вес.%.

Для практической реализации синтеза была выбрана смесь Ti+В. 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+В сами были способны реагировать с азотом в режиме горения [6]. На процесс синтеза влияли с помощью добавки TiH₂. Данный способ управления был 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 TiB₂/TiN, оценивалась по изменению химического состава порошкового образца при его выдерживании при различной температуре в среде HCl и HNO₃.

Используемые материалы и результаты предварительных экспериментов

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 рис. 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].



- 1 – спираль; 2 – исследуемый состав (шихта);
- 3 – засыпка из корунда; 4 – термопары (ВР 5/20);
- 5 – металлическая сетка.

Стрелкой обозначено направление потока газа

Рис. 1. Схема основного узла экспериментальной установки

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 посвящено именно этому составу.

Эксперименты по синтезу эвтектического сплава TiB_2/TiN

В результате проведенных исследований было установлено, что горение смеси в среде азота протекало в две стадии (см. рис.2): сначала на видеозаписях процесса горения наблюдалось распространение фронта (рис2.a,b), а затем объемное повышение

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

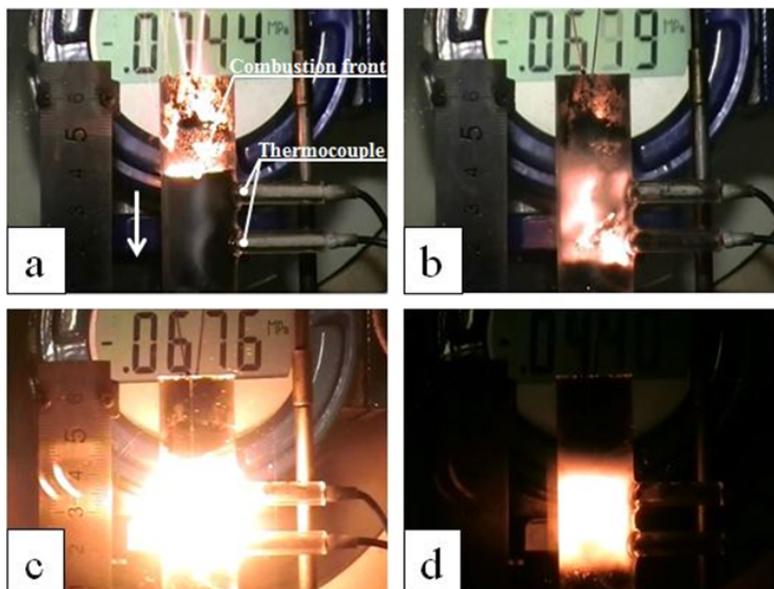


Рис. 2 Фотографии процесса СВ-синтеза. (a) – распространение фронта горения по образцу, (b) – фронт подошел к нижнему торцу образца, (c) – начало объемного азотирования продукта, (d)-объемное азотирование продукта. Стрелкой обозначено направление распространения фронта горения и потока азота. $\Delta P \approx 0,07$ МПа

На рис.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 (см .рис. 1,2) составляет величину 3300°C . Максимальное значение, зарегистрированное верхней термопарой, составляет 2530°C . Отметим, что это значение практически совпадает с данными ГОСТ для вольфрам-рениевых термопар о рабочем диапазоне при кратковременном воздействии [ГОСТ Р 8.585-2001]. 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_{α}). Проба отбиралась из центральной части сгоревшего образца и перетиралась в агатовой ступке до размера частиц менее 125 мкм. Рентгенограмма продукта представлен на рис.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 рис.4b. Как видно из рисунка, внешний вид микроструктуры представляет собой смесь мелкодисперсных твердых фаз.

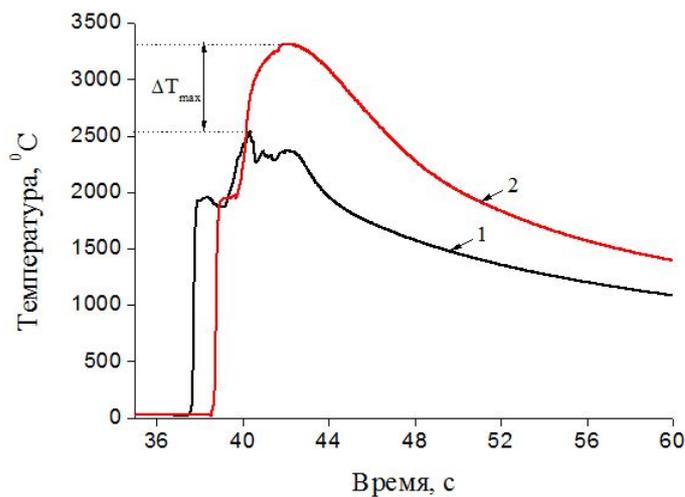


Рис. 3 Термограмма процесса СВ-синтеза. На рисунке 1- верхняя термопара, 2- нижняя (см. рис.1,2)

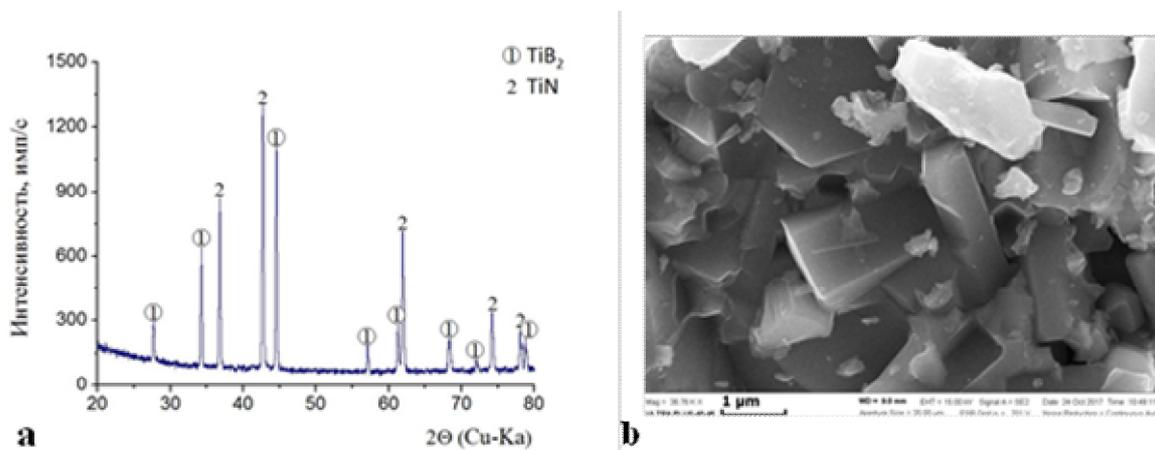


Рис.4 Дифрактограмма продукта горения (а) и фотография микроструктуры излома (b)

Сопоставление полученных данных о максимальной температуре процесса ($>2500^{\circ}C$), 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 .

Исследование кислотного выщелачивания порошка сплава TiB₂/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 TiB₂/TiN растворами соляной кислоты сопровождалась выделением газа и разогреванием раствора. Было изучено воздействие на исследуемый порошок соляной кислоты разной молярной концентрации (от 0,2 М до 6,0 М) 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.

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
1,0	25	0,44	0,24
	60	6,1	2,1
6,0	25	1,4	0,5
	60	8,8	3,3

Как видно из таблицы, увеличение содержания титана и бора в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с увеличением концентрации кислоты и температуры процесса.

Заключение

Проводимое исследование являлось полностью оригинальным. Экспериментальные работы были проведены на уровне, соответствующем мировому. Был проведен анализ и обобщение полученных данных. В результате проделанной работы была синтезирован лабораторный образец порошка эвтектического сплава TiB₂/TiN в количестве 100 г. Полученный сплав показал хорошую коррозионную стойкость в среде HCl.

Литература

- [1] H. Holleck, H. Schulz, *Surface and Coatings Technology*, 36(3-4), (1988) 707-714. doi 10.1016/0257-8972(88)90011-4.
- [2] W. Gissler, *Surface and Coatings Technology*, 68–69, (1994) 556-563. doi 10.1016/0257-8972(94)90217-8.
- [3] R. Tomoshige, A. Murayama, T. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1997) 761–764. doi 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02894.x.
- [4] C.L. Yeh and G.S. Teng, *Journal of Alloys and Compounds*, (2006) 152–158. doi 10.1016/j.jallcom.2005.12.086
- [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. doi 10.3103/S1061386217020121
- [9] И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.И. Вершинников, Н.В. Сачкова, *Неорганические материалы*, 40(10), (2004) 1190-1196.