

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ГИДРИДА ТИТАНА С АЗОТОМ

**Савяк М.П., Людвинская Т.А., Муратов В.Б., Горбачук Н.Г., Гарбуз В.В., Мацера В.Е.,
Исаева Л.П., Уварова И.В.**

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Твердость нитрида титана в значительной мере определяется величиной зерна и ее повышения можно достичь за счет создания сверхмелкозернистой структуры. Один из путей увеличения дисперсности продуктов гетерогенного либо твердофазного взаимодействия - создание условий для низкотемпературного взаимодействия [1,2] за счет образования дефектной структуры и активных поверхностей.

Для интенсификации химических процессов с участием твердых веществ очень часто используется их механическая обработка. Общее количество энергии, запасаемое твердым телом, за счет чего увеличивается его реакционная способность связано не столько с увеличением поверхности, сколько с накоплением в кристаллах дефектов [3].

В работе Полищука [4] подробно описываются различные методы получения нитрида титана и указано, что оптимальные условия - это термический отжиг титана в атмосфере азота, при чем, азотирование титана происходит в области температур 500-1200°C, а полное превращение в TiN - при 1200 °C. В этой же работе указывается, что использование гидрида титана приводит к тому, что, водород, внедренный в решетку титана, сильно замедляет диффузию азота при температурах 500-800 °C, когда гидрид титана достаточно устойчив. Как известно, азот очень активный химический элемент по отношению к дисперсному титану и при отсутствии кислорода мелкодисперсный титан реагирует с азотом уже при комнатной температуре. Разложение гидрида титана при низких температурах способствует сохранению большой удельной поверхности, полученной при размол в присутствии азота. Титан, полученный при низкотемпературном дегидрировании гидрида способен образовывать нитриды при низких температурах. Повышению активности титана и снижению температуры образования нитридов

способствуют добавки мочевины и хлористого аммония

Задача данной работы - снижение температуры диссоциации TiH_2 с целью получения TiN при пониженных температурах. В работе исследовано влияние интенсивной механической обработки TiH_2 на снижение температуры его разложения и последующего азотирования активного титана.

Методика эксперимента

Гидрид титана $TiH_{1,89}$, запорожского производства с удельной поверхностью 0,1 м²/г подвергали механохимической обработке в планетарной мельнице в атмосфере азота в течение 15 и 45 мин. Обработанный порошок гидрида титана нагревали в атмосфере азота. Для исходных материалов и полученных продуктов был проведен химический анализ на содержание связанного азота, кислорода и водорода; рентгенофазовый анализ на установке ДРОН в медном излучении; удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции азота. Термическую устойчивость гидрида титана определяли с помощью дифференциального термического анализа в потоке аргона. Было исследовано влияние добавок мочевины и хлористого аммония на ускорение процесса азотирования.

Результаты эксперимента

Проведенные исследования показали, что в процессе размола гидрида титана в планетарной мельнице величина удельной поверхности возрастает от 0,1 м²/г для исходного порошка до 7 м²/г для порошка, размолотого в течение 15 мин. Размол в течение часа не приводит к дальнейшему повышению удельной поверхности. Количество водорода в $TiH_{1,89}$ равняется 3,8 мас. %. В процессе размола количество водорода уменьшается до 3,6 мас. % для гидрида титана, размолотого в течение 15 мин и до 3,4 мас. % для гидрида титана, размолотого в течение

часа. Содержание кислорода в процессе размола увеличивается до 3,04 при 15 мин и до 3,8 мас. % при 60 мин.

Нужно отметить, что в процессе размола происходит намол железа (количество намолотого железа составляет 1 мас. %), который в свою очередь является катализатором дегидрирования гидрида титана.

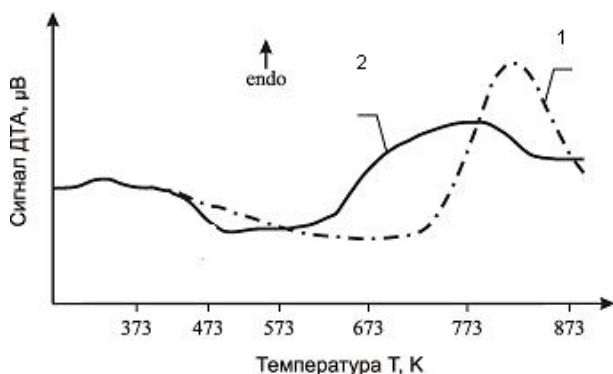


Рис.1. Термограмма дегидрирования $TiH_{1.89}$: 1-исходный, 2-после механической обработки в атмосфере водорода.

На рис. 1 сравниваются ДТА кривые десорбции водорода для исходного гидрида титана промышленного производства и размолотого в течение часа в атмосфере водорода. Эндотермический эффект для исходного гидрида титана наблюдается при температуре выше 500 °С. Размол в атмосфере водорода приводит к существенному снижению температуры начала десорбции водорода (на 150°С) и уменьшению теплоты разложения. Для гидрида титана, размолотого в течение часа в атмосфере азота, сигнал ДТА, соответствующий эндотермическому процессу дегидрирования не наблюдается. По всей видимости, отсутствие теплового эффекта на ДТА кривой для гидрида титана размолотого в атмосфере азота связано с высокой активностью размолотого порошка и образованием поверхностных оксидных пленок во время разгрузки. Результаты рентгенографического анализа показали сильно размытые линии гидрида титана для размолотого порошка.

Азотирование гидрида титана, подвергнутого интенсивной механической обработке, в азоте при 500°С приводит к

образованию нитрида титана. Однако, примесей кислорода избежать не удалось. При низкотемпературном азотировании (500°С) образуется Ti_2O . В присутствии кислорода титан, имея большее сродство к кислороду, чем к азоту образует оксидные соединения. Результаты химического анализа показали, что в процессе азотирования гидрида титана с содержанием кислорода 4 мас.% при температуре 500°С количество связанного азота равно 19 мас.%. Учитывая результаты рентгеновского анализа, несложно посчитать, что количество образовавшегося нитрида титана соответствует 80 %, а количество Ti_2O –20%.

Выводы

Проведенный эксперимент показал эффективность интенсивного размола для химической активации гидрида титана, приводящего к снижению температуры его разложения и последующего низкотемпературного азотирования. Для дальнейшей интенсификации и улучшения условий размола и азотирования гидрида титана следует максимально исключить присутствие кислорода.

Литература

1. В.В.Скорход, Ю.М.Солонин, И.В. Уварова. Химические, диффузионные и реологические процессы, Киев, «Наукова думка», 1990.
2. И. В. Уварова, М.П.Савяк, И. М. Забродский, Д. П. Зяткевич, Л.П. Исаева, И.И. Тимофеева. Механическое измельчение и механо-химический синтез тугоплавких соединений. Нанокристаллические материалы.Серия:физ-хим. основы технологии порошковых материалов.Киев 2003.
3. В. В. Болдырев. Использование механохимии в создании "сухих" технологических процессов. Новосибирский государственный университет. статьи Соросовского Образовательного журнала 1997г.
4. В.С.Полищук. Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов композиционных материалов на их основе. Севастополь – Донецк: "Вебер" 2003, 327с.