

УДК 661.55

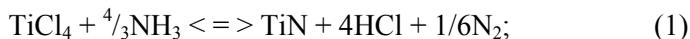
Д.И. МЕДВЕДЕВ, канд. техн. наук,  
Н.Д. МЕДВЕДЕВА,  
Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,  
А.А. МЕЖЕНЦЕВ, канд. техн. наук,  
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

### ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА ТИТАНА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПУТЕМ АММОНОЛИЗА $TiCl_4$

Применение нанодисперсных систем в последнее время резко возросло. Практически они используются во всех отраслях промышленности: металлургии, текстильной промышленности, в электронике, в качестве армирующих волокон в биомедицинских целях и др. [1, 2].

Одним из перспективных способов получения трехмерных нанопорошков тугоплавких металлоподобных соединений является метод их осаждения из газовой фазы путем плазмохимического или высокотемпературного синтеза из галогенидов металлов. Последний, при значительно более низких температурах синтеза (1000–1200 °С) позволяет получить более однородные по фракционному составу порошки.

Выполненный ранее [3] термодинамический анализ процесса получения нитрида титана из газовой фазы по реакциям



показал преимущества использования аммиака для получения конечного продукта. Указанный вывод относился к условиям достижения состояния равновесия реакций (1) и (2). Таким образом,  $NH_3$  и смесь  $H_2$  и  $N_2$  должны были бы находиться в равновесии по отно-

шению к одним и тем же продуктам реакции. Из вышесказанного вытекает вывод, что  $\text{NH}_3$  и смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  должны находиться в равновесии друг по отношению к другу. Т.е. в равновесных условиях при атмосферном давлении и температуре выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  аммиак должен практически полностью диссоциировать на азот и водород. Однако, в реальных условиях при проведении эксперимента при небольшом времени контактирования (5–15 с) экспериментально было установлено, что диссоциация аммиака начинается только при температурах, близких к  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  она составляет 10 %, при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  – 40 %, а при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  достигает 87 %, тогда как при  $1030\text{--}1040\text{ }^\circ\text{C}$  аммиак полностью диссоциирует на  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ .

Следовательно, в реальных условиях при отсутствии равновесия диссоциации аммиака, как следствие, отсутствует равновесие и в реакциях (1) и (2). Причем в большей степени это относится к процессу (2), т.к. энергия активации реакции с участием гораздо более прочных молекул  $\text{N}_2$  должна быть достаточно большой, а, следовательно, скорость реакции гораздо меньшей. Поэтому сделанный на основании термодинамического анализа вывод о целесообразности исследования аммиака в высокотемпературном процессе, в котором еще сохраняется достаточная концентрация  $\text{NH}_3$ , получает дополнительное подтверждение.

Следует отметить, что благодаря применению аммиака в качестве азотирующего агента становится возможным образование нитридов таллия, вольфрама и др., т.е. элементов, которые в аналогичных условиях не взаимодействуют с азотом [4].

Известно [5], что специфика газофазных реакций заключается в создании значительных пересыщений в единице объема и сопровождается образованием зародышей (центров) кристаллизации. Рост зародышевых центров осуществляется за счет дальнейшего протекания процесса аммонолиза на границе твердой ( $\text{TiN}$ ) и газобразных фаз ( $\text{NH}_3$  и продукты его диссоциации), увеличивая тем самым размер частиц  $\text{TiN}$ , поскольку для образования новых зародышей кристаллизации требуются значительно большее пересыщение, чем для их роста. Вышесказанное позволяет сделать вывод, что состав и свойства  $\text{TiN}$  будут зависеть от времени пребывания веществ в зоне реакции ( $\eta_{\text{конт}}$ ).

Время контактирования определяли как отношение объема реакционной зоны и объемной скорости всех газов с учетом расширения при нагревании до температуры опыта:

$$\tau_{\text{конг}} = \frac{V_{\text{реакц}} \cdot 273 \cdot 3600}{(N_{\text{NH}_3} + V_{\text{Ar}} + V')T},$$

где  $V_{\text{реакц}}$  – объем реакционной зоны;  $N_{\text{NH}_3}$ ,  $V_{\text{Ar}}$ ,  $V'$  – объемная скорость  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{TiCl}_4$  при нормальных условиях, л/ч;  $T$  – температура опыта, К.

Время контактирования в процессе синтеза  $\text{TiN}$  варьировали от 0,5 до 20 с, что достигалось путем изменения расхода исходных компонентов и газа-носителя ( $\text{Ar}$ ), а также применения труб различного диаметра (20–70 мм).

Время контактирования зависит также от газодинамических параметров процесса. Поэтому при проведении процесса высокотемпературного синтеза использовался принцип газовой горелки, при котором по внутреннему каналу горелки поступал из испарителя  $\text{TiCl}_4$ , транспортируемый  $\text{Ar}$ , предварительно очищенным от кислорода и влаги, а по внешнему кольцевому производству подавали  $\text{NH}_3$ , предварительно осушенный от влаги и подогретый до 200–600 °С, т.е. до температур его разложения.

Следует отметить, что предварительный нагрев исходных реагентов является одним из способов подвода теплоты в реакционную зону, так как рассматриваемая реакция (1) является эндотермической ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) и без подвода теплоты извне путем внешнего обогрева протекать не может.

Как показывают проведенные многочисленные исследования, увеличение температуры предварительного нагрева  $\text{NH}_3$  с 200 до 600 °С способствует не только увеличению скорости реакции в диапазоне температур 900–1100 °С, но и положительно сказывается на качестве синтезируемого нитрида титана. Так, содержание в  $\text{TiN}$  титана и азота возрастает соответственно с 75 и 22 % до 76,2 и 22,4 % при одновременном уменьшении содержания остаточного хлора в продукте до 0,5 и 0,4 % (таблица 1). Кроме того, дисперсность нитрида титана, измеренная методом тепловой десорбции аргона, возрастает с 12 до 18 м<sup>2</sup>/г, а сами частицы, по данным электронной

микроскопии, становятся более однородными по фракционному составу (0,03–0,1 мкм). Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении скорости реакции при повышенных температурах (1000–1100 °С). Увеличение температуры синтеза до 1100 °С и одновременное возрастание времени контактирования до 15–20 с способствует росту частиц TiN, что приводит к повышению степени чистоты TiN и понижению степени дисперсности частиц с 22–24 м<sup>2</sup>/г до 13–14 м<sup>2</sup>/г. При этом наблюдается перерасход содержания аммиака в смеси при сохранении выхода TiN, близкого к 100 %. Резкое снижение времени контактирования до 0,5 с сопровождается уменьшением выхода TiN до 90 %.

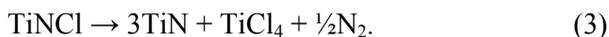
Таблица 1 – Технологические параметры получения и свойства нитрида титана. Нагрев NH<sub>3</sub> – до 600 °С, TiCl<sub>4</sub> – до 900 °С

№ опыта	T, °С	Соотношение NH <sub>3</sub> / TiCl <sub>4</sub>	η <sub>конт</sub>	Химический состав, %			Выход, TiN, %
				Ti	N	Cl	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	900	3,5	19,0	75,0	32,1	2,1	89,1
2	900	4,0	30	75,3	22,2	1,9	92,2
3	900	4,0	50	75,5	22,3	1,7	93,1
4	1000	4,0	5,8	75,6	22,3	1,3	98,0
5	1000	4,5	18	76,0	22,4	1,1	90,2
6	1000	4,0	26	76,8	22,5	0,6	98,0
7	1000	4,0	10	76,2	22,3	1,1	94,2
8	1100	4,5	15	76,8	22,5	0,5	98,9
9	1000	3,0	10	76,0	22,3	0,3	98,8
10	1000	3,5	6	76,7	22,4	0,5	98,0
11	1100	3,0	8	77,0	22,1	0,3	99,2
12	1100	3,5	5	76,9	22,5	0,4	99,0

Однако, в оптимальном режиме при температурах 1000–1100 °С и времени контактирования 5–8 с при предварительном нагреве исходных компонентов при соотношении NH<sub>3</sub>:TiCl<sub>4</sub> = 4:4,5 можно достичь выхода TiN, близкого к 100 % и степени дисперсности до 26 м<sup>2</sup>/г.

Повышенный расход NH<sub>3</sub>, по сравнению с теоретически рассчитанным по уравнению (1), объясняется тем, что синтез нитрида ти-

тана протекает через промежуточную стадию образования нитрида хлорида титана ( $\text{TiNCl}$ ), который при высоких температурах разлагается в результате диспропорционирования по реакции:



Поэтому для процессов вторичного аммонолиза  $\text{TiCl}_4$  требуется дополнительный расход аммиака, что приводит к увеличению его расхода. Кроме того, повышенный расход  $\text{NH}_3$  при повышении температуры синтеза до  $1100^\circ\text{C}$  объясняется также увеличением степени диссоциации аммиака при повышенных температурах при прохождении через всю длину реакционного пространства.

Выявленные закономерности механизма протекания высокотемпературного аммонолиза  $\text{TiCl}_4$  позволяют предположить более рациональный способ синтеза нанодисперсного нитрида титана, позволяющий снизить суммарный расход аммиака на осуществление процесса. Последнее заключается в том, что основная часть  $\text{NH}_3$  в соотношении  $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4 = 2,0/2,5$  вводится в горелку, а оставшаяся часть, также предварительно подогретая до  $600^\circ\text{C}$ , направляется в центр реакционной зоны для осуществления доаммонолиза  $\text{TiCl}_4$ , образующегося в результате разложения  $\text{TiNCl}$  по реакции (3).

Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что при этом снижается расход  $\text{NH}_3$ , увеличивается выход нитрида до  $99,2\%$ , а при одновременном снижении содержания хлора в  $\text{TiN}$  с  $0,6\text{--}1,0\%$  до  $0,3\text{--}0,5\%$ , увеличивают тем самым чистоту синтезируемого продукта (№ 9, 10, 11, 12). При этом дисперсность частиц нитрида титана повышается до  $30\text{ м}^2/\text{г}$  что является следствием уменьшения времени контактирования исходных компонентов.

Следует отметить, что высокоразвитая поверхность нитрида титана является источником его повышенной активности. Последнее сопровождается его высокой адсорбционной способностью и снижением энергии активации многих химических процессов.

Рассчитанные суммарные энергозатраты на получение  $1\text{ кг}$  составляют  $5\text{--}6\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ , что значительно ниже энергозатрат при получении нитрида титана в плазменных реакторах путем азотирования металлического титана.

## **Выводы**

1. Оптимизированы условия синтеза нанодисперсного нитрида титана из газовой фазы путем амонолиза четыреххлористого титана.
2. Показано, что в оптимальных условиях ( $T = 100\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), возможно получение нитрида титана с развитой поверхностью ( $25\text{--}30\text{ м}^2/\text{г}$ ) при снижении расхода аммиака и остаточного содержания хлор-иона в продукте до  $0,3\text{--}0,4\%$ .

## **Литература**

1. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Изд. 2-е. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
2. **Мальцев, П.П.** Нанотехнологии, наноматериалы. Наносистемная техника / П.П. Мальцев. – М.: Техносфера, 2008. – 432 с.
3. Термодинамический расчет процесса аммонолиза четыреххлористого титана / Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1978. – 10 с. – Деп. в ОНИТЭХИМ, № 1713. – 1978.
4. **Самсонов, Г.В.** Тугоплавкие соединения (справочник) / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 500 с.
5. **Фольмер, М.** Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.

*УДК 536.46*

**В.М. КОНСТАНТИНОВ**, д-р техн. наук (БНТУ),  
**А.И. МИХЛЮК** канд. техн. наук,  
**И.И. ВЕГЕРА** канд. техн. наук (ФТИ НАН Б),  
**В.Г. ДАШКЕВИЧ**, канд. техн. наук,  
**В.Г. ЩЕРБАКОВ** (БНТУ)

## **МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ УСТАНОВКА ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ\***

Индукционная обработка является эффективной технологией для быстрого и экономичного нагрева сталей и сплавов бесконтактным способом [1, 2]. Широкое применение получили процессы поверх-