

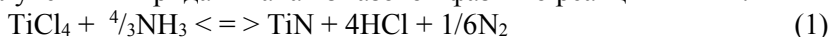
УДК 661.55

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА ТИТАНА  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Зык Н.В., канд. хим. наук, доцент кафедры химии;  
Шункевич В.О., ст. преподаватель кафедры  
«Организация упаковочного производства»

Белорусский национальный технический университет  
г. Минск, Беларусь

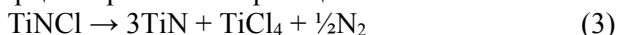
Применение нанодисперсных систем в последнее время резко возросло. Практически они используются во всех отраслях промышленности: металлургии, текстильной промышленности, в электронике, в качестве армирующих волокон в биомедицинских целях и др. [1, с. 24, 2, с.45]. Одним из перспективных способов получения 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°C) позволяет получить более однородные по фракционному составу порошки. Выполненный ранее [3, с. 50] термодинамический анализ процесса получения нитрида титана из газовой фазы по реакциям 1 и 2:



показал преимущества использования аммиака для получения конечного продукта. Указанный вывод относился к условиям достижения состояния равновесия реакций 1 и 2. Таким образом,  $\text{NH}_3$  и смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  должны были бы находиться в равновесии по отношению к одним и тем продуктам реакции. Из выше сказанного 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°C

аммиак должен практически полностью диссоциировать на азот и водород. Однако, в реальных условиях при проведении эксперимента при небольшом времени контактирования (5 – 15 сек.) экспериментально было установлено, что диссоциация аммиака начинается только при температурах близких к 700°C, при 800°C она составляет – 10%, при 900°C – 40%, а при 1000°C достигает 87%, тогда как при 1030 – 1040°C аммиак полностью диссоциирует на  $H_2$  и  $N_2$ . 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  $N_2$  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  $NH_3$  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, с. 50]. Выше сказанное позволяет сделать вывод, что состав и свойства TiN будут зависеть от времени пребывания веществ в зоне реакции ( $\tau_{\text{конт}}$ ). Время контактирования в процессе синтеза TiN варьировали от 0,5 до 20 с, что достигалось путем изменения расхода исходных компонентов и газа-носителя (Ar), а также применение труб различного диаметра (20 – 70 мм). Следует отметить, что предварительный нагрев исходных реагентов является одним из способов подвода тепла в реакционную зону, так как рассматриваемая реакция (1) является эндотермической ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) и без подвода тепла извне путем внешнего обогрева протекать не может. Как показывают проведенные многочисленные исследования увеличение температуры предварительного нагрева  $NH_3$  с 200 до 600°C способствует не только увеличению скорости реакции в диапазоне температур 900 – 1100°C, но и положительно сказывается на качестве синтезируемого нитрида титана. Резкое снижение времени контактирования до 0,5 с сопровождается

уменьшением выхода TiN до 90%. Однако, в оптимальном режиме при температурах 1000 – 1100°C 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 титана протекает через промежуточную стадию образования нитридхлорида титана (TiNCl), который при высоких температурах разлагается в результате диспропорционирования по реакции:



Поэтому для процессов вторичного аммонолиза TiCl<sub>4</sub> требуется дополнительный расход аммиака, что приводит к увеличению его расхода. Выявленные закономерности механизма протекания высокотемпературного аммонолиза TiCl<sub>4</sub> позволяют предположить более рациональный способ синтеза нанодисперсного нитрида титана, позволяющий снизить суммарный расход аммиака на осуществление процесса. Последнее заключается в том, что основная часть NH<sub>3</sub> в соотношении NH<sub>3</sub> /TiCl<sub>4</sub> = 2,0:2,5 вводится в горелку, а оставшаяся часть, также предварительно подогретая до 600°C, направляется в центр реакционной зоны для осуществления доаммонолиза TiCl<sub>4</sub>, образующегося в результате разложения TiNCl по реакции (3). Результаты исследований свидетельствуют о том, что при этом снижается расход NH<sub>3</sub>, увеличивается выход нитрида до 99,2%, а при одновременном снижении содержания хлора в TiN с 0,6-1,0% до 0,3-0,5%, увеличивая тем самым чистоту синтезируемого продукта.

#### Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е. – М.: «Физматлит», 2009. - 248 с.
2. Мальцев П.П. Нанотехнологии, наноматериалы. Наносистемная техника. – М.: «Техносфера», 2008. - 520 с.
3. Воробьев Н.И., Медведев Д.И., Галицкий Н.В., Дмитриев Ю.Д. Термодинамический расчет процесса аммонолиза четыреххлористого титана. Депонирована в ОНИТЭХИМ, № 1713, 1978.-1134 с.
4. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). – М.: Металлургия, 1976, - 500 с.
5. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. - 208 с.