

УДК 546.17-39:546.171.8:549.451.4-46:661.8-41:621.762-666.775-798.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОПОРОШКА НИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ TiN-BN В СИСТЕМЕ «ГАЛОГЕНИД ТИТАНА – АЗИД НАТРИЯ – ГАЛОГЕНИД БОРА» ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

© 2014 Л.А. Шиганова, Г.В. Бичуров, И.А. Керсон

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 09.10.2014

Синтез порошков нитридов и композиций на их основе в микро- и наноразмерном состоянии и высокого качества на сегодняшний день является актуальной задачей. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) позволяет получать композиционные порошки, обладающие нужными свойствами, всего в одну стадию, без операции смешивания отдельно полученных порошков нитридов. Использование комплексной галогенидной соли азотируемого элемента позволяет получать конечный продукт в виде ультрадисперсного (100-500 нм) и наноразмерного (менее 100 нм) порошка нитрида этого элемента. В процессе исследований установлено, что нитридные композиции на основе TiN и BN могут образовываться в системах, состоящих из азиды натрия, галогенида титана и галогенида бора. Результаты исследований морфологии и размера частиц, гранулометрического состава конечного продукта, синтезированного при различном соотношении компонентов в исследуемых системах говорят о том, что конечный продукт представляет собой нано- и ультрадисперсный порошок, состоящий из отдельных гранул (агломератов) нитрида титана TiN и нитрида бора BN, а также небольшого количества побочных продуктов – бориды титана TiB и гексафтортитаната натрия Na_3TiF_6 .

Ключевые слова: нитрид титана, нитрид бора, нитридная композиция, азид натрия, галогенид, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микро- и нанопорошок.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень технологического и промышленного развития машиностроения, характеризующийся качественным повышением интенсивности эксплуатационных режимов машин и оборудования, предполагает ускорение темпов расширения производства композиционных порошковых материалов, изделий и покрытий, в которых обеспечение оптимально эффективных свойств достигается наличием в структуре фаз со взаимодополняющими комплексами физико-химических и физико-механических свойств. Производство порошковых композиций с оптимальными комплексом свойств предполагает развитие технологических процессов нового уровня, основными чертами которых являются ограниченное количество основных операций, обеспечивающих полный переход исходных материалов в целевой продукт (безотходность) с их глубоким переделом, при котором происходят радикальные изменения структуры и свойств

Шиганова Людмила Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы». E-mail: lou84@rambler.ru
Бичуров Георгий Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», проректор по вечернему и заочному обучению E-mail: shs@samgtu.ru
Керсон Ирина Александровна, магистрант 2 курса ФТФ. E-mail: rafkalimullin@yandex.ru

материала, нередко сопровождающиеся сменой его агрегатного состояния [1, 2].

Большими возможностями в этом отношении обладает открытый в 1967 году академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, в том числе и нитридов [3, 4]. Однако, проанализировав различные источники информации [4-8], можно сделать вывод о том, что в работах Института структурной макрокинетики и материаловедения РАН (ИСМАН), являющегося разработчиком способа и технологии СВС, не упоминается о получении композиций «нитрид – нитрид» в одну стадию. В принципе, в режиме классического СВС возможно получение композиций, но в этом случае исходная шихта будет состоять из смеси порошков элементов, частицы которых будут иметь непосредственный контакт. Поэтому здесь возможно химическое взаимодействие в системе, например, «титан-бор» с образованием соответствующих бинарных соединений. Чтобы разделить частицы титана и бора в исходной шихте СВС, необходимо в нее вводить какие-либо инертные тугоплавкие добавки или компоненты целевой композиции. А это будет снижать выход и качество получаемого продукта.

Одним из приоритетных направлений в науке является синтез наноразмерных материалов и создание технологий их получения. Известно,

что для получения нитридных композиций нано- и микропорошков по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использовать такую ее разновидность как азидная технология СВС (СВС-Аз). Технология СВС-Аз основана на использовании азидата натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей различного состава [1, 9-11].

Достоинствами азидной технологии СВС с точки зрения получения нанопорошков являются [12]: а) низкие температуры и скорости горения. При низких температурах горения затруднительны процессы рекристаллизации и агломерации частиц продукта, поэтому после синтеза целевой продукт представляет собой неспеченный порошок с размером частиц, близким к размеру частиц порошка азотируемого элемента; б) наличие побочных продуктов синтеза как в газовой, так и в конденсированном состояниях, которые разделяют частицы целевого продукта, препятствуя увеличению их размера; в) применение газифицирующихся добавок (галоидных солей). В качестве галоидных солей, используемых в исходных шихтах СВС-Аз, применяются неорганические соединения, содержащие в своем составе помимо галогена различные радикалы. Хорошо себя зарекомендовали галоидные соли аммония, например, NH_4Cl или NH_4F . В результате целевой продукт синтеза будет содержать уже не натрий, а нейтральную соль, например, NaCl и NaF . Но для получения нитридов более высокой степени чистоты и наноразмерной структуры необходимо использовать галоидные соли, содержащие азотируемый элемент и дополнительно щелочной металл (KBF_4 , Na_2TiF_6) или аммонийную группу ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, NH_4BF_4) [13-15].

Целью данной работы являлось исследование возможности получения ультрадисперсного (100-500 нм) и наноразмерного (менее 100 нм) композиционного порошка на основе TiN и BN в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азидата натрия и различных галоидных солей титана и бора.

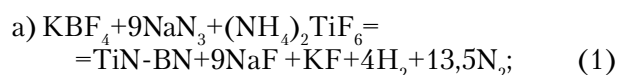
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

При выборе азидных систем СВС для синтеза нитридной композиции «нитрид титана-нитрид бора» используется классификация и номенклатура комплексных галоидных солей, представленная в [1, 9]. Ввиду того, что большинство галоидных солей титана и бора не имеют промышленного производства, а получены в лабораторных условиях, в настоящей работе были использованы галоидные соли, которые выпускаются промышленностью.

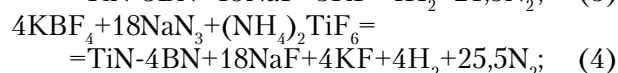
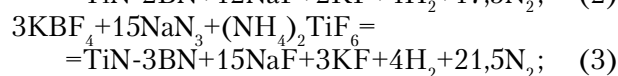
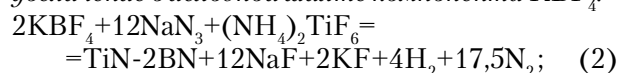
В качестве исходного сырья использовались:

порошок тетрафторбората калия классификации «ч», представляющий собой соль в виде кристаллов KBF_4 белого цвета (KBF_4 не менее 99,0 мас. %); порошок тетрафторбората аммония классификации «ч», представляющий собой соль в виде кристаллов $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ белого цвета ($(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ не менее 99,00 мас. %); порошок гексафтортитаната аммония классификации «ч», представляющий собой соль в виде кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ белого цвета ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ не менее 99,00 мас. %); порошок гексафтортитаната натрия, представляющий собой соль в виде кристаллов Na_2TiF_6 белого цвета (Na_2TiF_6 не менее 98,00 мас. %); порошок азидата натрия классификации «ч», представляющий собой белые гексагональные кристаллы NaN_3 (NaN_3 не менее 98,71 мас. %) [1].

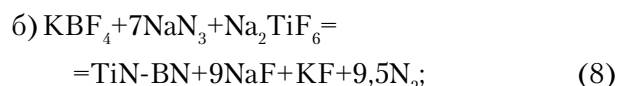
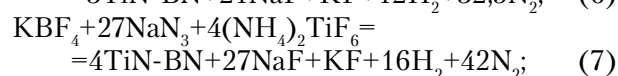
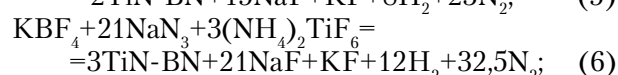
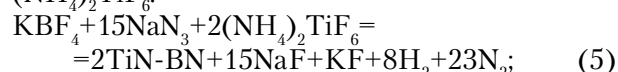
Стехиометрические уравнения химических реакций получения нитридной композиции TiN-BN в режиме СВС-Аз от изменения соотношения компонентов в исходной шихте выглядят следующим образом:



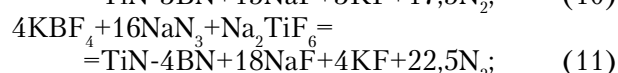
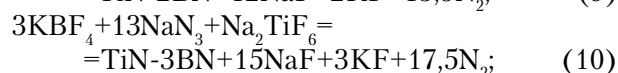
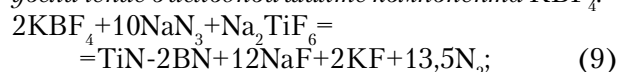
увеличение в исходной шихте компонента KBF_4 :



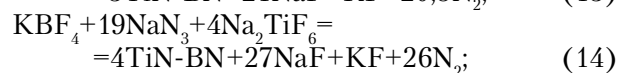
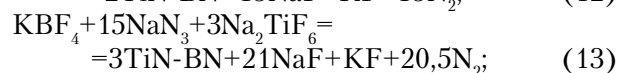
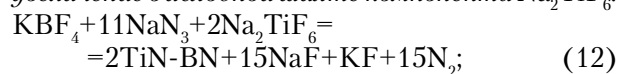
увеличение в исходной шихте компонента $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$:

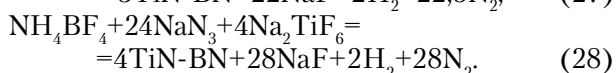
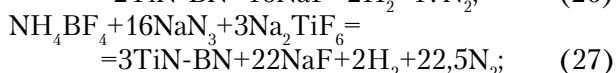
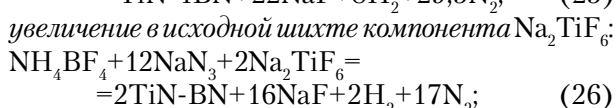
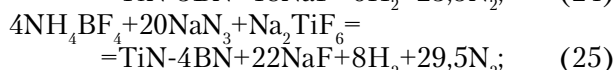
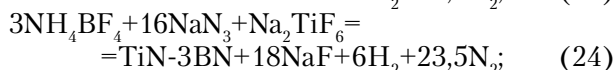
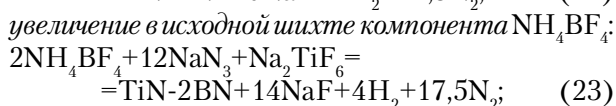
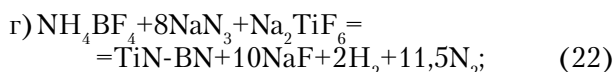
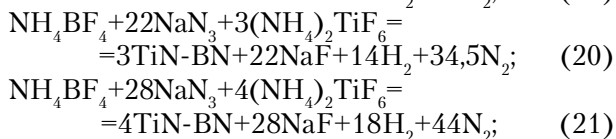
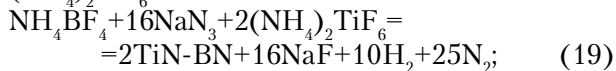
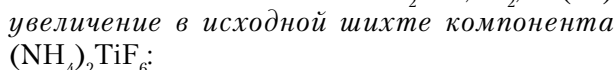
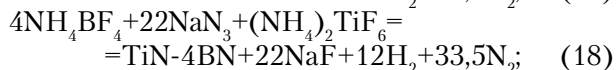
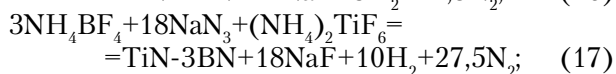
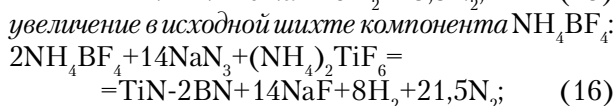
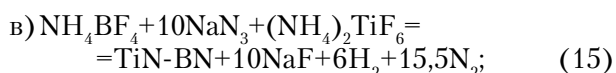


увеличение в исходной шихте компонента KBF_4 :



увеличение в исходной шихте компонента Na_2TiF_6 :





Расчет массы компонентов исходных шихт в системах СВС-Аз производился с учетом стехиометрического соотношения компонентов в системе. Количество окислителя (азота азиды натрия) и связующего (галогена галоидной соли) в стехиометрическом соотношении позволяет полностью увязывать металлического натрия в процессе синтеза в нейтральное соединение – хлорид или фторид натрия.

Термодинамический анализ возможности синтеза нитридной композиции TiN-BN проводился по компьютерной программе «Thermo», разработанной в ИСМАН [16]. Температура горения рассчитывалась в предположении отсутствия теплопотерь и с учетом полного превращения исходных компонентов в конечные продукты синтеза по уравнениям химических реакций (1) - (28). В результате термодинамического анализа строились зависимости адиабатических температур и изменений энтальпии в химической реакции, равновесных составов продуктов синтеза от соотношения компонентов в исходных системах.

Синтез нитридной композиции TiN-BN, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра. При синтезе создавались следующие условия: давление азота в реакторе $P = 4$ МПа, плотность исходной шихты – насыпная ($\delta = 0,34$), диаметр образца $D = 30$ мм [1, 9].

Рентгенофазовый анализ конечного продукта проводился с помощью дифрактометра ARL X'tra. Исследование морфологии и размера частиц порошковых нитридных композиций проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6390A.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты расчета теоретического содержания азота в нитридной композиции TiN-BN при различном соотношении фаз TiN и BN представлено в табл. 1. Эти результаты необходимы для нахождения содержания основного вещества в целевом продукте и определения его качества.

Таблица 1. Теоретическое содержание азота в нитридной композиции TiN-BN при различном соотношении фаз TiN и BN

Нитридная композиция	Содержание азота, мас. %
TiN-BN	32,23
2TiN-BN	28,23
3TiN-BN	26,59
4TiN-BN	25,69
TiN-2BN	37,54
TiN-3BN	40,91
TiN-4BN	43,24

Результаты термодинамического расчета зависимости адиабатической температуры реакции и изменения энтальпии в химической реакции от соотношения компонентов в системах « $x\text{KBF}_4 - \text{NaN}_3 - y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{KBF}_4 - \text{NaN}_3 - y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{NH}_4\text{BF}_4 - \text{NaN}_3 - y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{NH}_4\text{BF}_4 - \text{NaN}_3 - y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » представлены на рис. 1.

Результаты экспериментального определения зависимости температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах « $x\text{KBF}_4 - \text{NaN}_3 - y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{KBF}_4 - \text{NaN}_3 - y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{NH}_4\text{BF}_4 - \text{NaN}_3 - y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{NH}_4\text{BF}_4 - \text{NaN}_3 - y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » представлены на рис. 2.

Дифрактограммы конечных продуктов синтеза, полученных из систем $3\text{KBF}_4 - 15\text{NaN}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, « $\text{KBF}_4 - 21\text{NaN}_3 - 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{KBF}_4 - 13\text{NaN}_3 - \text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $\text{KBF}_4 - 15\text{NaN}_3 - 3\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{NH}_4\text{BF}_4 - 18\text{NaN}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »,

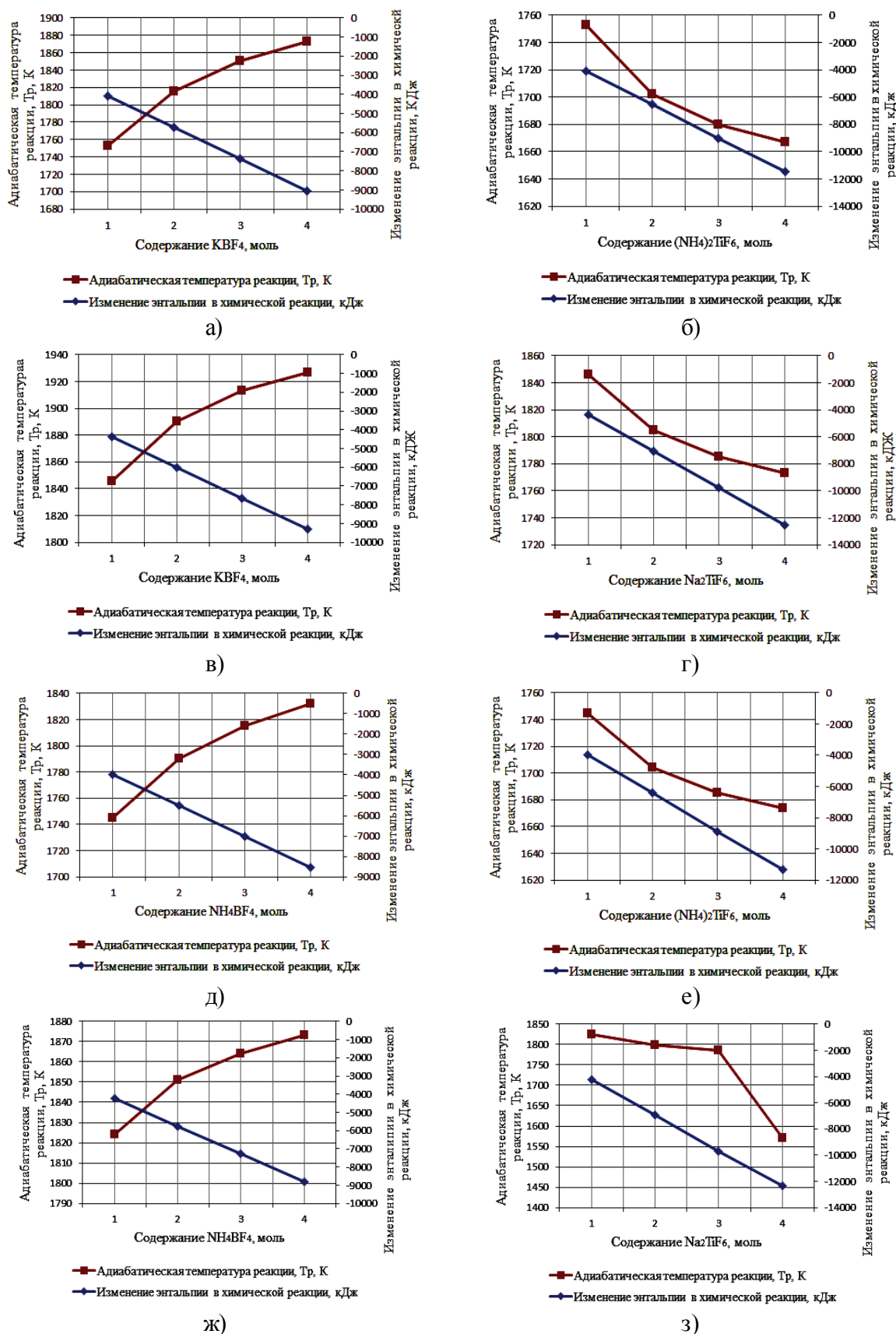


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры реакции и изменения энтальпии в химической реакции от соотношения компонентов в системах:

а) $x\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$; б) $\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; в) $x\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$; г) $\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$; д) $x\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$; е) $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; ж) $x\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$; з) $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$

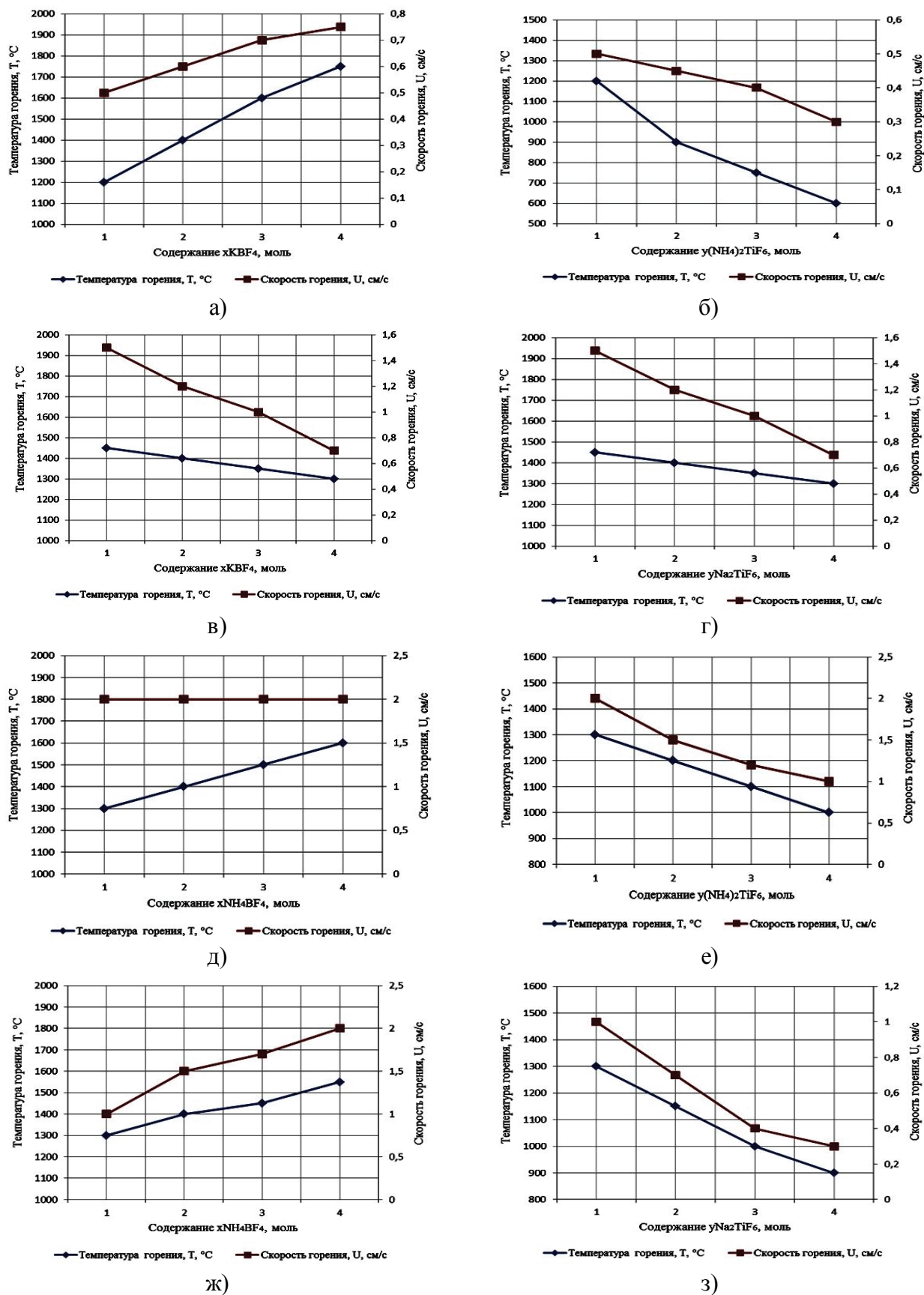


Рис. 2. Зависимости экспериментальной температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах:

а) « $x\text{KBF}_4$ - NaN_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »; б) « KBF_4 - NaN_3 - $y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »; в) « $x\text{KBF}_4$ - NaN_3 - Na_2TiF_6 »; г) « KBF_4 - NaN_3 - $y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ »; д) « $x\text{NH}_4\text{BF}_4$ - NaN_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »; е) « NH_4BF_4 - NaN_3 - $y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »; ж) « $x\text{NH}_4\text{BF}_4$ - NaN_3 - Na_2TiF_6 »; з) « NH_4BF_4 - NaN_3 - $y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ »

« $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}22\text{NaN}_3\text{-}3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}16\text{NaN}_3\text{-}\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}16\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », после водной промывки представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 5 представлена морфология частиц ко-

нечного продукта (композиционного порошка), синтезированного из систем « $\text{KBF}_4\text{-}9\text{NaN}_3\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{KBF}_4\text{-}15\text{NaN}_3\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{KBF}_4\text{-}21\text{NaN}_3\text{-}3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{KBF}_4\text{-}7\text{NaN}_3\text{-}\text{Na}_2\text{TiF}_6$ »,

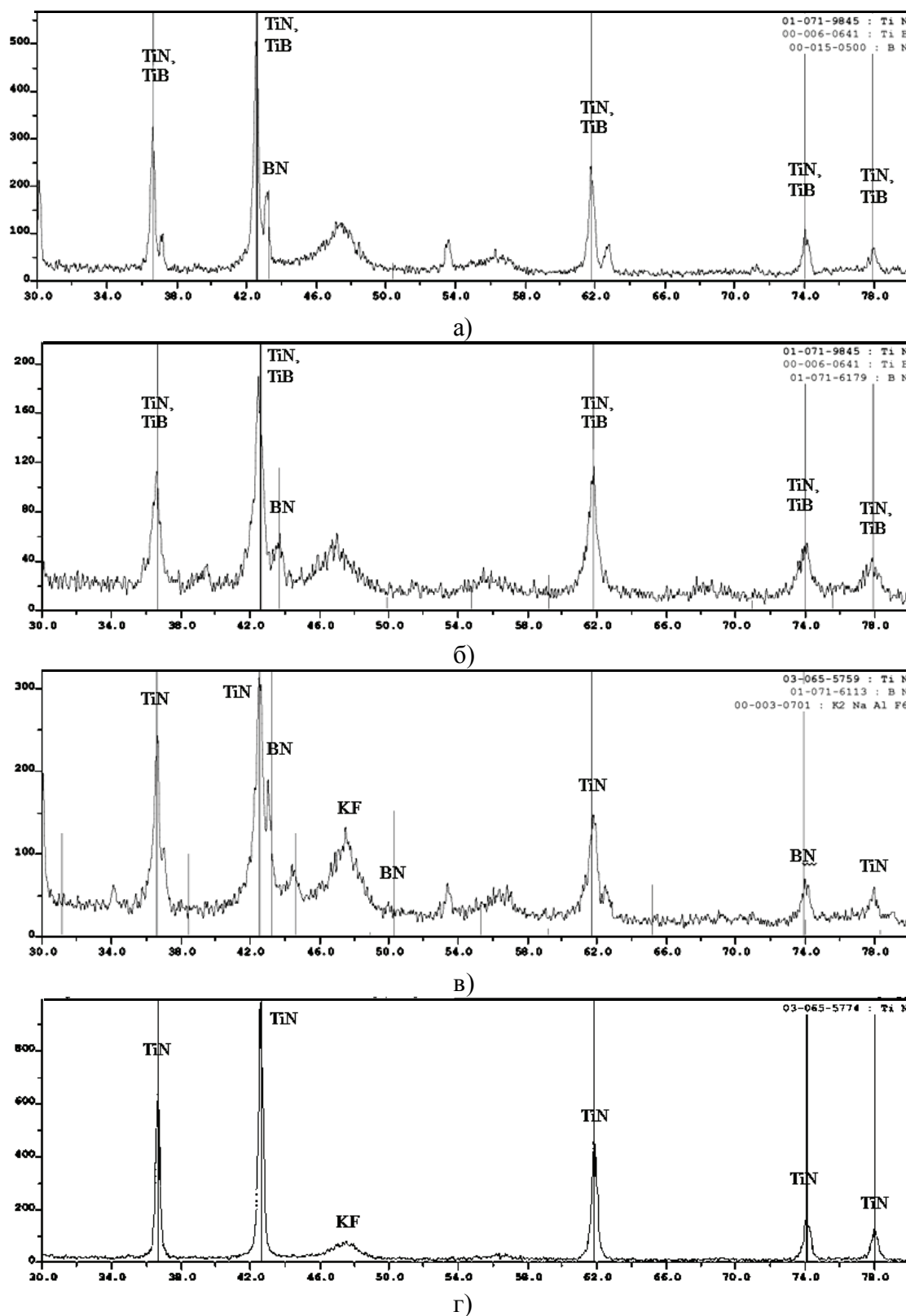


Рис. 3. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза, полученных из систем:
 а) « $3\text{KBF}_4\text{-}15\text{NaN}_3\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »; б) « $\text{KBF}_4\text{-}21\text{NaN}_3\text{-}3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ »;
 в) « $3\text{KBF}_4\text{-}13\text{NaN}_3\text{-}\text{Na}_2\text{TiF}_6$ »; г) « $\text{KBF}_4\text{-}15\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{TiF}_6$ »

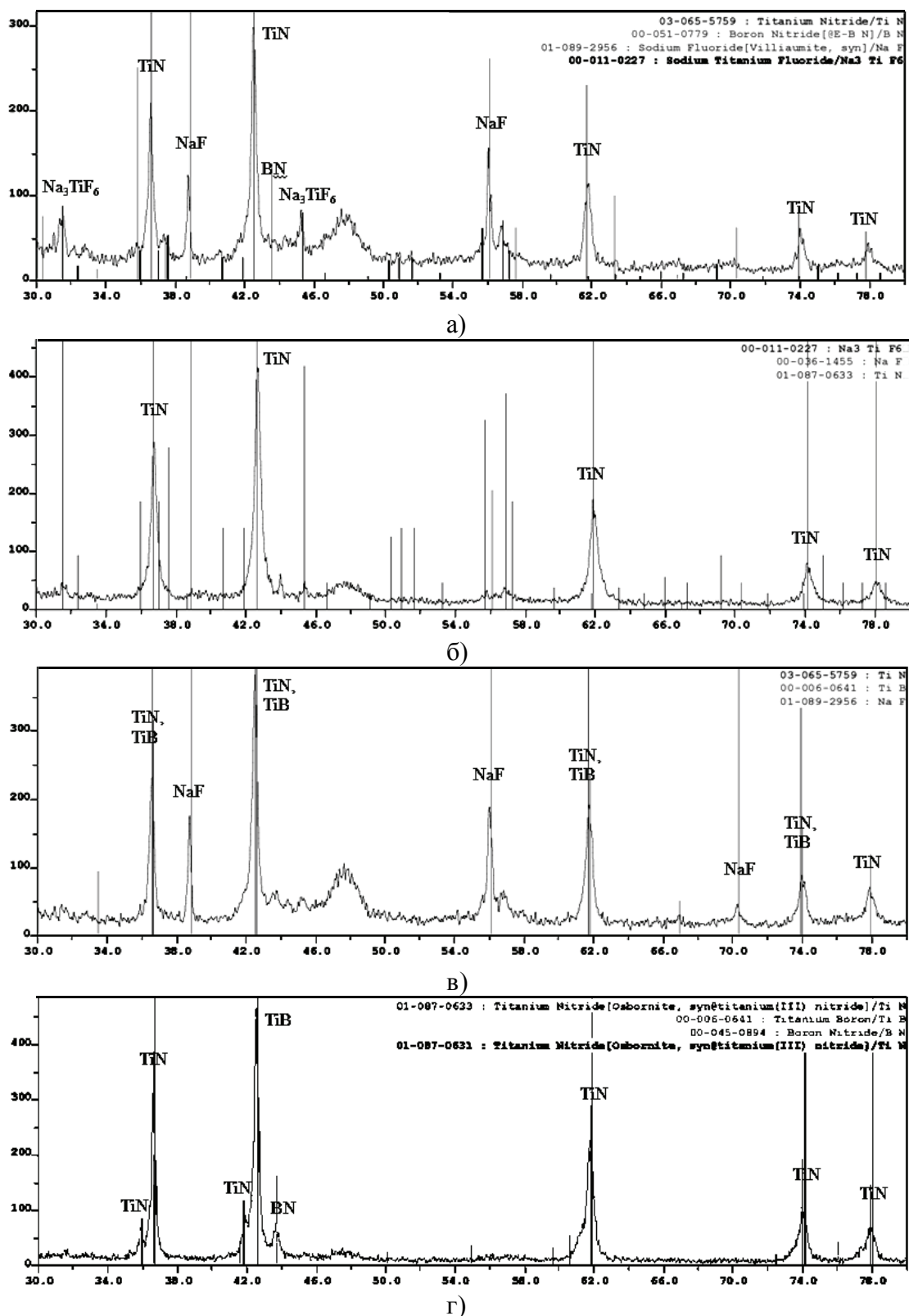


Рис. 4. Дифрактограммы конечных промытых продуктов синтеза, полученных из систем:

а) $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4 - 18\text{NaN}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rangle$; б) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 22\text{NaN}_3 - 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rangle$;

в) $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4 - 16\text{NaN}_3 - \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$; г) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 16\text{NaN}_3 - 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$

$\langle 3\text{KBF}_4 - 13\text{NaN}_3 - y\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{KBF}_4 - 15\text{NaN}_3 - 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 10\text{NaN}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4 - 18\text{NaN}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 22\text{NaN}_3 - 3(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 8\text{NaN}_3 - \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4 - 16\text{NaN}_3 - \text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4 - 16\text{NaN}_3 - 3\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенных термодинамических расчетов (рис. 1) показывают, что адиабатические температуры реакций достаточно высокие,

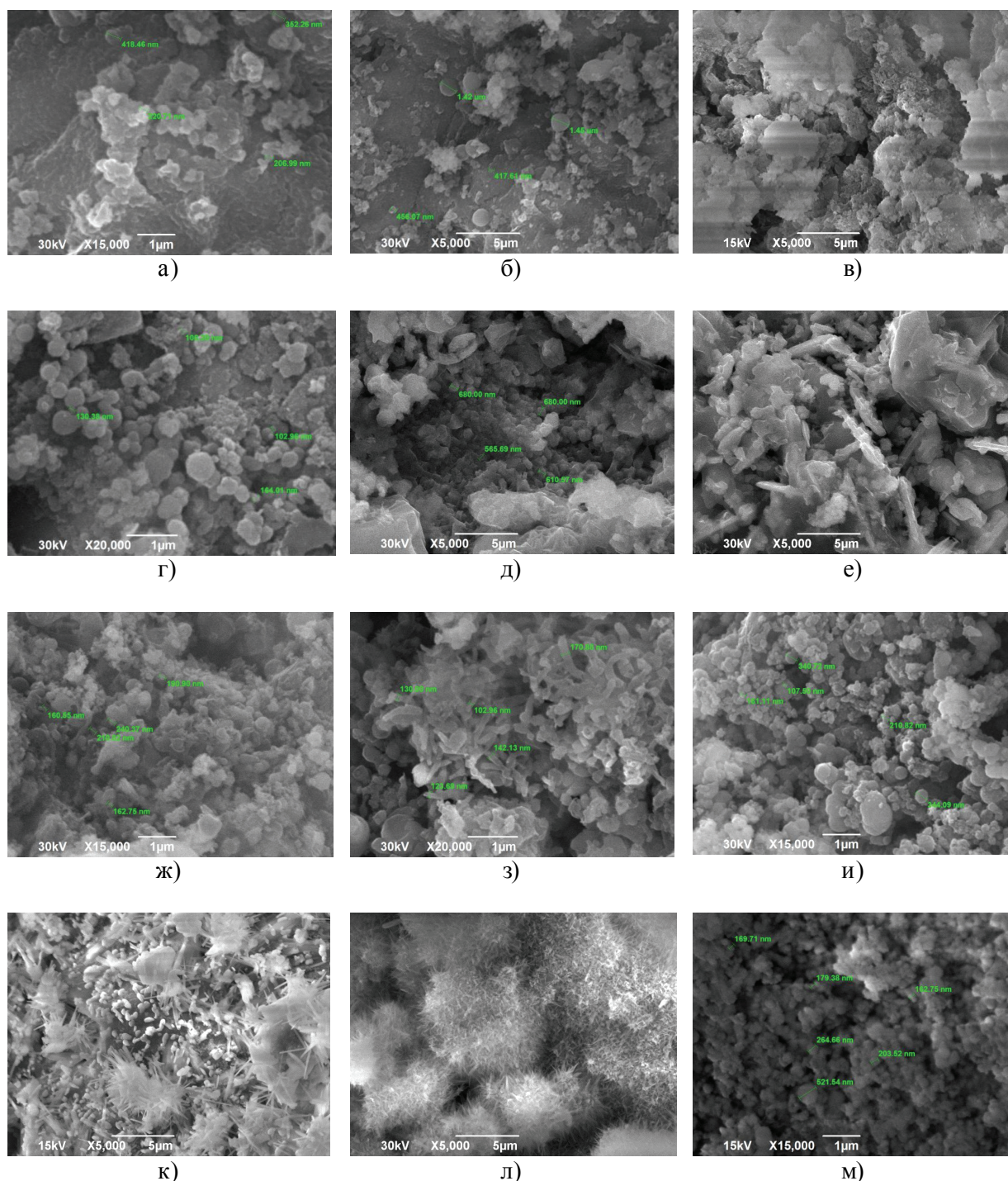


Рис. 5. Морфология частиц

конечного продукта (композиционного порошка), синтезированного в системах:

- а) $\langle \text{KBF}_4\text{-}9\text{NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$; б) $\langle 3\text{KBF}_4\text{-}15\text{NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$; в) $\langle \text{KBF}_4\text{-}21\text{NaN}_3\text{-}3(\text{NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$;
 г) $\langle \text{KBF}_4\text{-}7\text{NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$; д) $\langle 3\text{KBF}_4\text{-}13\text{NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$; е) $\langle \text{KBF}_4\text{-}15\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$;
 ж) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}10\text{NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$; з) $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}18\text{NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$;
 и) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}22\text{NaN}_3\text{-}3(\text{NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$; к) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}8\text{NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$;
 л) $\langle 3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}16\text{NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$; м) $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-}16\text{NaN}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$

поэтому все представленные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению и образованию нитридной композиции TiN-BN в режиме СВС из систем $\langle \text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$, $\langle \text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6 \rangle$ [6, 16]. Экспериментальные исследования, результаты которых представ-

лены на рис. 2, подтвердили заключение о способности представленных систем СВС-Аз к самостоятельному горению.

Из рис. 3 и 4 видно, что в системах $\langle x\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$ и $\langle \text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y(\text{NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6 \rangle$ кроме нитридной композиции TiN-BN образуется еще и борид титана TiB. Конечный продукт

синтеза, полученный при горении систем « $x\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » и « $\text{KBF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », состоит из TiN, BN и KF. Конечный продукт синтеза, полученный при горении систем « $x\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $x\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » и « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », кроме TiN и BN содержит в небольшом количестве галоидную соль – гексафтортитанат натрия Na_3TiF_6 , а при использовании в исходной системе галоидной соли Na_2TiF_6 в конечном продукте появляется борид титана.

Из рис. 5а видно, что форма частиц нитридной композиции, синтезированной в системе « $\text{KBF}_4\text{-9NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », имеет округлую и неправильную форму и средний размер частиц составляет 200-350 нм. С увеличением содержания KBF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ в шихте до 3 молей (рис. 5б и 5в) форма частиц нитридной композиции имеет округлую и неправильную форму и средний размер частиц составляет 300-400 нм.

Из рис. 5г видно, что форма частиц нитридной композиции, синтезированной в системе « $\text{KBF}_4\text{-7NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » имеет округлую форму и средний размер частиц составляет 90-130 нм. С увеличением содержания KBF_4 и Na_2TiF_6 в шихте до 3 молей форма частиц нитридной композиции « $3\text{KBF}_4\text{-13NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » (рисунок 5д) имеет округлую и неправильную форму, а форма частиц нитридной композиции « $\text{KBF}_4\text{-15NaN}_3\text{-3Na}_2\text{TiF}_6$ » (рис. 5е) имеет неправильную приплюснутую форму, средний размер частиц составляет 500-600 нм.

Из рис. 5ж видно, что форма частиц нитридной композиции, синтезированной в системе « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-10NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », имеет неправильную форму и средний размер частиц составляет 150-200 нм. С увеличением содержания NH_4BF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ в шихте до 3 молей форма частиц нитридной композиции « $3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-18NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ » (рис. 5з) имеет вытянутую загнутую в половинку баранки форму, а форма частиц нитридной композиции « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-22NaN}_3\text{-3(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ » (рис. 5и) имеет неправильную форму, средний размер частиц составляет 170-200 нм.

Из рис. 5к видно, что форма частиц нитридной композиции, синтезированной в системе « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-8NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » имеет игольчатую форму и средний размер частиц составляет 100-150 нм. С увеличением содержания NH_4BF_4 и Na_2TiF_6 в шихте до 3 молей форма частиц нитридной композиции « $3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-16NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » (рис. 5л) имеет игольчатую форму и средний размер частиц составляет 70-90 нм, а форма частиц нитридной композиции « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-16NaN}_3\text{-3Na}_2\text{TiF}_6$ » (рис. 5м) имеет неправильную форму и средний размер частиц составляет 170-200 нм.

Из рис. 5 видно также, что в большинстве слу-

чаев наноразмерные и ультрадисперсные частицы продукта объединены в гранулы (агломераты), т.е. конечный продукт представляет собой нано – и ультраструктурированный микропорошок, состоящий из отдельных гранул (агломератов), размер которых может достигать десятков микрометров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученный по азидной технологии СВС из систем « $\text{KBF}_4\text{-9NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{KBF}_4\text{-15NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{KBF}_4\text{-21NaN}_3\text{-3(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{KBF}_4\text{-13NaN}_3\text{-}y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ », « $\text{KBF}_4\text{-15NaN}_3\text{-3Na}_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-10NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-18NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-22NaN}_3\text{-3(NH}_4)_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-8NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ », « $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-16NaN}_3\text{-3Na}_2\text{TiF}_6$ » композиционный порошок на основе нитрида титана и нитрида бора можно классифицировать как микропорошок, состоящий из гранул ультрадисперсных частиц, а из систем « $\text{KBF}_4\text{-7NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » и « $3\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-16NaN}_3\text{-Na}_2\text{TiF}_6$ » - как микропорошок, состоящий из гранул наноразмерных частиц (наноструктурированный порошок).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» (код 1583).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. М.: Машиностроение, 2012. 519 с.
2. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012. 260 с.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие. М.: Машиностроение-1, 2007. 568 с.
4. Merzhanov A.G. and Borovinskaya I.P. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17. No. 4. P. 242-265.
5. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов: Монография. Черноголовка: ИСМАН, 1999. 512 с.
6. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение: Монография. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 240 с.
7. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сб. науч. статей под ред. Е.А.Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
8. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-тех-

- нического прогресса / Сб. науч. статей под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.
9. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.
 10. Azides as Reagents in SHS Processes / A.P. Amosov, G.V. Bichurov, N.F. Bolshova, V.M. Erin, A.G. Makarenko, Yu.M. Markov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1992. Vol.1, No 2. P. 239-245.
 11. Bichurov George. The Use of Halides in SHS Azide Technology // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol.9, No.2. P. 247-268.
 12. Principles and Methods for Regulation of Dispersed Structure of SHS Powders: from Monocrystallites to Nanoparticles / A.P. Amosov, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov and A.E. Sytchev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2005. Vol. 14. No. 1. P. 165-186.
 13. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония-азид натрия» / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.В. Титова, Л.А. Шиганова // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Том 11. №3. С.111-116.
 14. The Self-Propagating High-Temperature Synthesis of a Nanostructured Titanium Nitride Powder with the Use of Sodium Azide and Haloid Titanium Containing Salt / L.A. Shiganova, G.V. Bichurov, A.P. Amosov, Yu.V. Titova, A.A. Ermoshkin, P.G. Bichurova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2011. Vol. 52, No. 1. P. 91-95.
 15. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nanostructural Aluminium Nitride Powder with The Use of Aluminium Fluoride and Sodium Azide / Yu.V. Titova, L.A. Shiganova, D.A. Maydan, G.V. Bichurov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2014. Vol. 55, No. 2. P. 177-181.
 16. Mamyay S.S. Thermodynamic Analysis of SHS Processes // Key Engineering Materials. 2002. Vol. 217. P. 1-8.

STUDY OF POSSIBILITY OF OBTAINING MICRO- AND NANOPOWDER OF NITRIDE COMPOSITION TiN-BN IN TITANIUM HALIDE - SODIUM AZIDE - BORON HALIDE SYSTEM BY SHS AZIDE TECHNOLOGY

© 2014 L.A. Shiganova, G.V. Bichurov, I.A. Kerson

Samara State Technical University

Synthesis of powders of nitrides and compositions on their basis in micro - and nanoscale condition and high quality today is an important task. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az) allows to obtain a composite powder having the desired properties, all in one stage, without the blending operation separately obtained powders of nitrides. The use of complex halide salt of an element to be nitrified allows to obtain a final product in the form of micro - and nano-sized powder of a nitride of the element. Studies found that nitride composition based on TiN and BN can be formed in systems consisting of sodium azide, titanium halide and boron halide. Studies on the morphology and particle size of the final product synthesized at different ratio of components in the studied systems suggests that the final product is a nano - and microstructured powder consisting of individual granules (agglomerates) of titanium nitride TiN and boron nitride BN, and small quantities of by-products - boride titanium TiB and hexafluoride of sodium Na_3TiF_6 .

Keywords: titanium nitride, boron nitride, nitride composition, sodium azide, halide, self-propagating high-temperature synthesis, micro - and nanopowder.

Lyudmila Shiganova, Candidate of Technics, Associate Professor at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department. E-mail: lou84@rambler.ru

Georgy Bichurov, Doctor of Technics, Professor at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department, Vice-Rector for Evening and Distance Learning.

E-mail: shs@samgtu.ru

Irina Kerson, Undergraduate 2nd Year at the Physics and Technology Faculty. E-mail: rafkalimullin@yandex.ru