

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.823'171:54.057

СИНТЕЗ НИТРИДА ТИТАНА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

Предложен метод синтеза нитрида титана азотированием порошка металлического титана азотом в присутствии паров йода и представлены результаты его применения. Показано, что йод значительно снижает энергию активации реакции азотирования. Установлено, что TiN образуется уже при температуре 250 °С. Обнаружено, что размер блоков образующихся кристаллов TiN зависит от температуры. Предложен механизм азотирования.

Ключевые слова: нитрид титана, азотирование, йод, йодный транспорт, параметры кристаллической структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что титан образует с азотом несколько фаз. Установлено, что предельная растворимость азота в α -Ti составляет около 17 ат. %. Обнаружены два нитрида: Ti_2N и TiN, обладающий широкой областью гомогенности. Нижний предел области гомогенности фазы TiN, по оценкам различных авторов, лежит в интервале 10,0–14,8 мас. % ($TiN_{0,4}$ – $TiN_{0,6}$). За верхний предел принимают содержание азота 50 ат. % [1]. Результаты рентгенографических исследований показали, что по мере увеличения содержания азота в области гомогенности TiN изменяется параметр его кристаллической решетки. В литературе встречаются различные зависимости параметра a от соотношения N/Ti. Так, параметр a кристаллической решетки при изменении содержания азота от 0,42 до 1 против стехиометрии возрастает от 0,4212 до 0,4234 нм по данным [1] или от 0,4218 нм до 0,4241 нм по данным [2].

Нитрид титана обладает высокой температурой плавления, хорошей химической стойкостью, проявляет высокую коррозионную стойкость в агрессивных металлических и оксидных расплавах [3]. Основной областью использования TiN является металлургия. Являясь достаточно твердым и износостойким материалом, TiN находит применение в производстве режущего инструмента. Порошки TiN применяют для спекания безвольфрамовых твердых сплавов, его используют в композиционных материалах

на основе кубического нитрида бора. Из TiN предложены сверхпроводящие и термоэлектрические композиции, материалы для радиоэлектроники [4]. Сложную композицию из нитрида титана и хрома рекомендуют в качестве высокоомового сопротивления. Пористый TiN, изготовленный методом порошковой металлургии, используют в качестве нерастворимого анода при электролизе водных растворов солей [5].

Основными методами получения порошков TiN являются азотирование металлического титана и его гидрида; взаимодействие в газовой фазе между $TiCl_4$ и аммиаком или смесями азота и водорода; разложение аминоклоридов титана и других подобных соединений, содержащих титан и азот; восстановление TiO_2 углем или металлами в среде азота. Азотирование металлического титана впервые проведено в 1831 г. Установлено, что до 500 °С азот не действует на титан, поглощение начинается при 500 и при 800 °С развивается энергично с образованием TiN. Полное завершение диффузии с образованием нитрида предельного состава достигается при выдержке 2–4 ч при 1200 °С [1, 6].

В публикациях [7–10] показано, что присутствие паров йода способно значительно снизить температуру химического взаимодействия титана с рядом веществ. Цель настоящей работы — изучить процесс азотирования порошка металлического титана азотом в присутствии паров йода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов в работе были использованы порошок титана с размерами зерен 5–35 мкм, металлический йод и азот высокой чистоты. Предварительные расчеты с помощью программы ThermoCalc показали, что при любой



С. П. Богданов

E-mail: BogdanovSP@mail.ru

температуре в диапазоне 20–1000 °C устойчивой фазой в системе Ti–N является нитрид титана. Таким образом, из термодинамических расчетов следует, что описанные в литературе высокотемпературные (> 800 °C) параметры получения TiN являются следствием не термодинамических, а кинетических ограничений использованных методов. Расчет равновесия в тройной системе Ti–I–N по программе Thermoain в диапазоне температур T от 100 до 1000 °C при атмосферном (0,1 МПа) и избыточном (до 1 МПа) давлении P показан на рис. 1. В области избытка титана термодинамическое преимущество имеет йодид титана состава TiI. Изменение температуры и давления влияет на фазовое состояние TiI₄ и равновесное давление паров фаз, но не изменяет общий вид диаграммы.

Эксперименты по азотированию порошка титана проводили в кварцевом реакторе, заполненном азотом. Смесь титана с йодом помещали в реактор, вакуумировали и затем заполняли азотом. Давление атмосферы в холодном реакторе составляло 0,12–0,14 МПа. Затем реактор помещали в печь, предварительно разогретую до заданной температуры. Реактор выдерживали в печи заданное время, поддерживая в нем давление в пределах 0,15–0,18 МПа, затем вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Далее из реактора извлекали продукты реакции. Результаты синтеза анализировали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF.

Предварительные эксперименты без йода показали, что при 600 °C в течение 2 ч азотирования титана азотом не происходит (рис. 2). При 800 °C наблюдается образование нитрида титана состава TiN_{0,3} (карточка 41-1352, картотека JC PDS). Совершенно другой характер взаимодействия наблюдается при добавлении в реактор небольшого количества йода. После загрузки реактора в печь происходит небольшое (0,01–0,02 МПа) кратковременное увеличение давления, которое сменяется резким его снижением. Затем в течение 5–10 мин для поддержания давления в реактор необходимо постоянно подавать азот. Если давление в реакторе не поддерживать, то оно устанавливается ниже 0,1 МПа (образуется вакуум). Через 10–15 мин процесс азотирования завершается. Как видно из рис. 3, в результате реакции уже через 20 мин образуется нитрид титана состава TiN (карточка 87-632) со следами Ti₂N (карточка 76-198).

Для изучения влияния температуры на процесс азотирования была проведена серия экспериментов. Во время всех опытов этой серии реактор выдерживали при постоянной темпе-

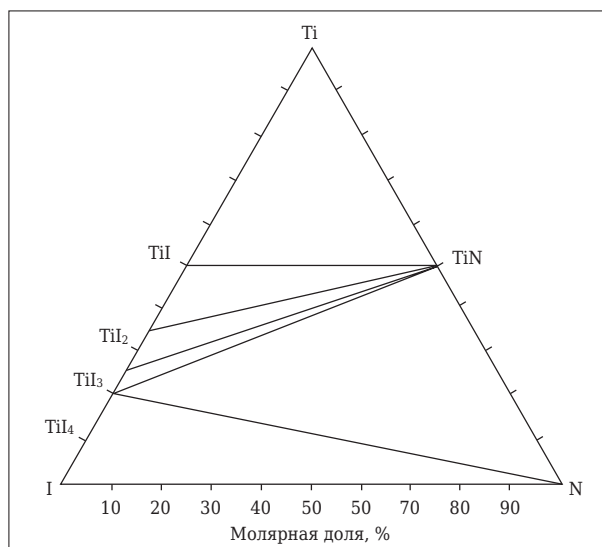


Рис. 1. Тройная диаграмма системы Ti–I–N ($T = 100 \div 1000$ °C, $P = 0,1 \div 0,2$ МПа)

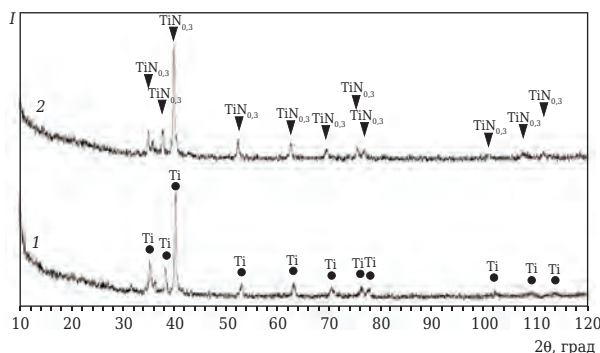


Рис. 2. Спектры продуктов взаимодействия Ti с азотом за 2 ч (без йода): 1 — $T = 600$ °C; 2 — $T = 800$ °C

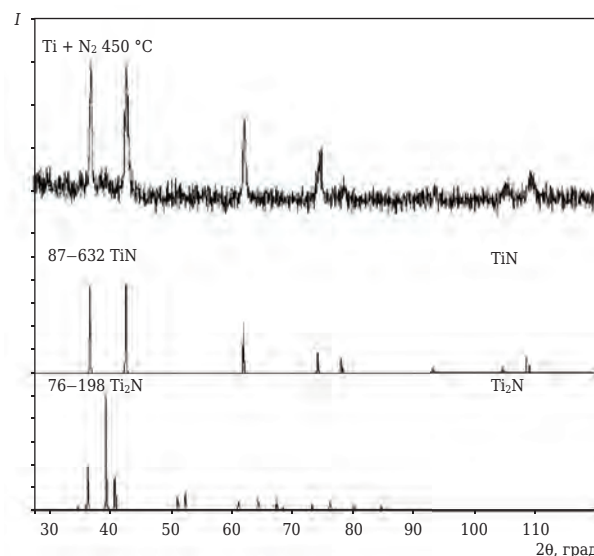


Рис. 3. Сравнение спектра продукта взаимодействия титана с азотом в присутствии йода (время 20 мин, температура 450 °C) со спектрами нитрида титана состава Ti₂N (нижний спектр) и TiN (средний спектр)

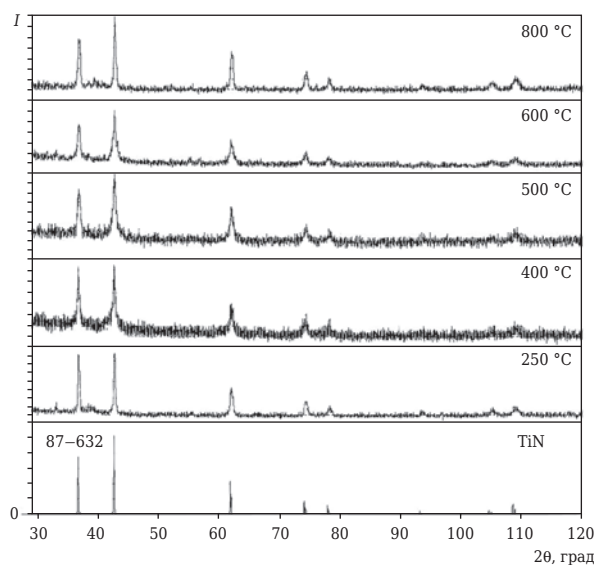


Рис. 4. Сравнение спектра нитрида титана TiN (нижний спектр) со спектрами продуктов взаимодействия титана с азотом в присутствии йода при различной температуре (указана на кривых)

ратуре в течение 2 ч. Температура экспериментов составляла 250, 400, 500, 600 и 800 °C. На рис. 4 показаны рентгенограммы продуктов, полученных в этих экспериментах. Видно, что нитрид состава TiN образуется уже при 250 °C. Следует отметить, что при различных температурах синтеза ширина рефлексов изменяется, т. е. структура продукта различается.

Параметры кристаллической структуры полученного нитрида титана изучали, используя методику расчета размера блоков L и параметра кристаллической решетки a [11, 12]. Как видно из таблицы, параметр a для всех образцов приблизительно равен и соответствует параметру кристаллической решетки нитрида титана (исходя из различных литературных источников) составов $\text{TiN}_{0,6}$ –TiN. Наблюдается изменение размера блоков (областей когерентного рассеяния) порошков, полученных при различной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

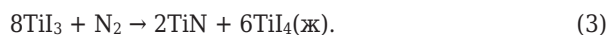
По результатам работы можно представить следующий механизм азотирования титана в присутствии паров йода. Нагреваясь, йод возгоняется и переходит в газовую фазу, поднимая общее давление в реакторе вместе с разогревающимся азотом. Реакция между йодом и титаном может протекать уже при комнатной температуре [13], но активно титан вступает в реакцию с йодом при температуре около 200 °C. По данным [13], взаимодействие происходит по реакции



Параметры кристаллической структуры нитрида титана, полученного при различной температуре

Температура синтеза, °C	Параметры кристаллической структуры	
	a , нм	L , нм
250	0,42289	120
400	0,42290	37
500	0,42288	29
600	0,42290	48
800	0,42306	58

Выше 200 °C тетраидрид начинает исчезать, так как он реагирует с избытком титана с образованием низших йодидов [13]. До 377 °C TiI_4 представляет собой жидкость [13]. Вероятно, он сосредоточен в виде пленки или капель на поверхности частиц металла. В интервале 250–377 °C происходит взаимодействие с азотом с образованием нитрида титана, так как во время всех экспериментов наблюдалось резкое снижение давления в аппарате из-за расхода азота на реакцию. Поскольку реакция между TiI_4 и азотом, исходя из термодинамических расчетов, невозможна, происходит азотирование TiI_3 и/или других низших йодидов. Тогда взаимодействие можно разбить на следующие стадии:



Таким образом, с азотом вступает в реакцию TiI_3 , который, скорее всего, растворен в жидком TiI_4 . Такой процесс существенно снижает кинетический фактор, имеющий место при азотировании твердого титана, где требуется диффузия атомов азота в кристаллической решетке металла. В результате этого наблюдается образование кристаллов нитрида титана уже при 250 °C, т. е. при значительно более низкой температуре, чем в твердофазном синтезе.

По мере кристаллизации нитрида титана жидкость обедняется титаном и в ней может раствориться новая порция титана по реакции (2). В результате этого процесс может идти до полного азотирования титана, не связанного в йодид. Кристаллическая структура образованного материала хорошо сформирована, блоки имеют достаточно большие размеры (120 нм). Так как реакция проходит на поверхности металла, то частицы образующегося нитрида титана имеют размер, который соизмерим с размером частиц порошка исходного титана.

Выше 377 °С происходит испарение йодида титана [13].

Автор публикации [13] описывает возможные превращения TiI_4 при температуре выше 200 °С. Пары йодида титана, реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием нелетучего TiI_3 , а затем TiI_2 . При 470 °С TiI_2 начинает испаряться и диспропорционировать по схеме



Возможность выделения титана выше 500 °С подтверждена в работах [14, 15]. Тогда при возросшей температуре в реакторе возможно азотирование как выделяющегося по реакции (4) титана, так и паров йодида TiI_2 :



Это приводит к образованию мелкокристаллического порошка TiN с дефектной структурой. Повышение температуры обуславливает как ускорение реакции азотирования, так и перекристаллизацию образовавшегося нитрида титана. Вероятно, что реакции (5) и (6) могут конкурировать как между собой, так и с реакцией азотирования обновленной активной поверхностью металлического титана. Тогда образующиеся частицы нитрида титана долж-

ны обладать различной структурой и дисперсностью.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что йод, снижая энергию активации реакции азотирования, по сути, играет роль катализатора процесса. Применение йода позволяет получать порошок TiN при значительно меньшей температуре и с большей скоростью, чем без него. Измеренные значения параметра кристаллической решетки синтезированного материала могут быть связаны с некоторым недостатком азота по отношению к стехиометрическому составу. Возможно, содержание азота в полученном нитриде титана соответствует составу $TiN_{0,9}$, если использовать зависимость параметра кристаллической решетки от состава, приведенную в публикации [1], или составу $TiN_{0,6}$, если использовать зависимость параметра кристаллической решетки от состава, приведенную в публикации [2].

Метод не требует сложной аппаратуры и может быть реализован как промышленный способ производства порошка TiN . Дальнейшее развитие метода синтеза TiN в присутствии йода может быть нацелено на создание условий для протекания гомогенного (газ–газ) процесса, в результате которого образуются нанопорошки, или на реализацию метода VLS для выращивания нитевидных кристаллов.

Библиографический список

1. **Самсонов, Г. В.** Нитриды / Г. В. Самсонов. — Киев : Наукова думка, 1969. — 352 с.
2. **Том, Л.** Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Том. — М. : Мир, 1974. — 294 с.
3. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. — М. : Металлургия, 1976. — 560 с.
4. **Третьяков, Ю. Ю.** Плазмохимические реакции и процессы / Ю. Ю. Третьяков. — М. : Наука, 1977. — 320 с.
5. **Самсонов, Г. В.** Получение и методы анализа нитридов / Г. В. Самсонов, О. П. Кулик, В. С. Полищук. — Киев : Наукова думка, 1978. — 318 с.
6. **Гнесин, Г. Г.** Керамические инструментальные материалы / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь [и др.] // Киев : Техника, 1991. — 388 с.
7. **Yin, Xiaowei.** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / Xiaowei Yin, I. Gotman, L. Klinger, E. Y. Gutman // Materials Science and Engineering, A. — 2005. — № 396. — P. 107–114.
8. **Богданов, С. П.** Интенсификация твердофазных реакций методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, №4. — С. 638–642.
9. **Богданов, С. П.** Синтез твердых растворов в двойных металлических системах методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, №4. — С. 643–648.
10. **Bogdanov, S. P.** Iodide transport — method of synthesis of inorganic materials / S. P. Bogdanov // Smart Nanocomposites. — 2014. — Vol. 5, №1. — P. 1–8.
11. **Ковба, Л. М.** Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1969. — 160 с.
12. **Богданов, С. П.** Влияние примеси бора на кристаллическую структуру cBN / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2008. — Т. 34, №2. — С. 281–288.
13. **Ролстен, Р. Ф.** Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. — М. : Металлургия, 1968. — 524 с.
14. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, №2. — С. 229–237.
15. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // Изв. СПбГТИ (ТУ). — 2012. — № 16 (42). — С. 24–28. ■

Получено 26.03.15
© С. П. Богданов, 2015 г.