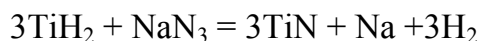
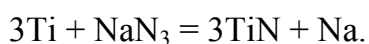


ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗИДА НАТРИЯ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СА- МОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Дудырев А.С., Королев Д.В., Суворов А. К., Суворов К.А., Панов И.А.
С-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм. [1]) не могут удовлетворять всем запросам современной техники, так как требуют значительных энергетических затрат и сложного аппаратного оформления. Задача разработки новых, более технологичных методов получения нитросоединений титана с каждым годом становится более актуальной.

В данной работе нами исследовалась возможность получения нитросоединений титана в режиме СВС в результате взаимодействия титана (гидрида титана) с азотом, получающимся непосредственно в зоне горения при термическом разложении азиды натрия, то есть возможность синтеза TiN по реакциям:



Замена азотирующего агента позволит отказаться от применения дорогостоящего оборудования, работающего при повышенном давлении.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Термодинамическое исследование позволяет при заданных начальных условиях рассчитать адиабатическую температуру горения, тепловой эффект реакции горения и равновесный состав продуктов. Считается, что при значениях для конкретной системы температуры менее 1500°C и калорийности менее 2000 кДж/кг, горение в ней идти не может.

Исходя из этого, можно оценить возможность протекания процесса СВС и найти оптимальные начальные условия для его проведения, что существенно сокращает объем экспериментальных поисков.

Термодинамические расчеты пиротехнических смесей проводился на ЭВМ при помощи программы «Астра» [2].

При различных соотношениях титана (гидрида титана) и азиды натрия получены соответствующие им значения калорийности, температуры горения и состава продуктов синтеза.

Термодинамический расчет показывает, что химическая реакция взаимодействия между титаном и азидом натрия является экзотермической. Максимальное тепловыделение наблюдается при соотношении Ti/NaN_3 , равном 70/30, и равняется 4548 кДж/кг. Максимальная температура горения равняется 3149 К и наблюдается в соотношении компонентов 60/40.

Ожидаемым продуктом синтеза является нитрид титана. Его максимальный выход соответствует содержанию в исходной смеси 70%Ti и 30% NaN_3 .

Взаимодействие между гидридом титана и азидом натрия протекает с выделением тепла во всем интервале соотношений исходных компонентов. Максимальное тепловыделение (3128 кДж/кг) соответствует содержанию в исходной смеси 60% TiH_2 и 40% NaN_3 . Наибольшая температура (2125 К) наблюдается при 70% TiH_2 .

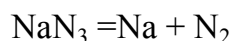
Ожидаемыми продуктами синтеза являются TiN. Наибольшее количество нитрида титана получается при соотношении компонентов 70%Ti+30% NaN_3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВС В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ АЗИДА НАТРИЯ

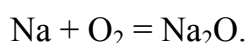
Визуальное наблюдение за процессом горения стехиометрической смеси $\text{Ti}+\text{NaN}_3$ и последующий покадровый анализ кинофотосъемки позволил выявить несколько стадий горения.

Многостадийное горение можно объяснить следующим образом:

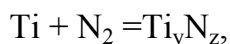
Очевидно, на первой стадии горения, за счет тепла от воспламенительного состава, часть азиды натрия разлагается:

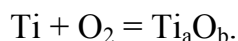


Металлический натрий взаимодействует с кислородом воздуха с выделением тепла:

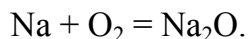


За счет выделяющегося тепла шашка раскаляется. В реакцию химического взаимодействия с выделяющимся азотом и с кислородом воздуха вступает титан:





Температура шашки растет, металлический натрий начинает испаряться и покидает реакционную зону конденсированной фазы. За счет его окисления кислородом воздуха образуется желтое пламя:



На завершающей стадии раскаленный титан взаимодействует с кислородом воздуха.

На температурном профиле (рис. 1) явно обнаруживаются две стадии горения: низкотемпературная (900°C) и высокотемпературная (1500°C).

До 55—65 с температура горения равна 900°C, что примерно соответствует температуре горения чистого азиды натрия на воздухе. К 65—70 с наблюдается скачок температуры до 1500°C. Следует отметить, что расчетное значение адиабатической температуры горения значительно выше 1500°C. Это говорит о том, что наблюдаемые процессы горения на воздухе более сложны, чем предполагаемое уравнение реакции.

Стадийность химического взаимодействия при высоких температурах подтверждается также методом термического анализа (рис. 2).

Данные дериватографического анализа согласуются с температурным профилем (рис. 1) и подтверждают наши предположения о механизме реакции горения. Температуре разложения азиды натрия (420—440°C) соответствует температура воспламенения системы $\text{Ti} + \text{NaN}_3$. Первому плато на температурном профиле соответствует образование оксида титана (860°C), которое проявляется во втором максимуме на кривой ДТА дериватограммы (см. рис. 2). Второму плато на температурном профиле, возможно, соответствует горение восстановившегося натрия (1100°C) и образование нитрида и оксида титана.

Установлено, что смесь $\text{Ti} + \text{NaN}_3$ имеет широкие концентрационные пределы горения (от 10 до 85% содержания титана). Но характер горения при различных соотношениях компонентов различается. Для смесей с большим содержанием NaN_3 характерно пламенное горение с кратковременными (0,1 — 0,3 с) вспышками, сопровождающимися выбросами ярких паров (очевидно натрия). Для смесей с содержанием титана свыше 50% характерно беспламенное горение. Вспышки сохра

няются. Однако изменяется их характер. Они сопровождается выбросом твердых раскаленных частиц, впоследствии догорающих на воздухе.

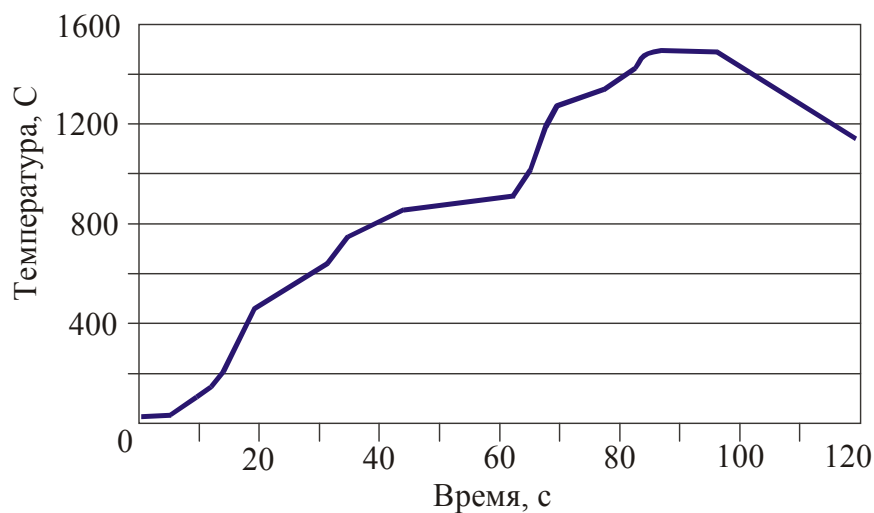


Рис. 1. Температурный профиль смеси 70%Ti+30%NaN₃

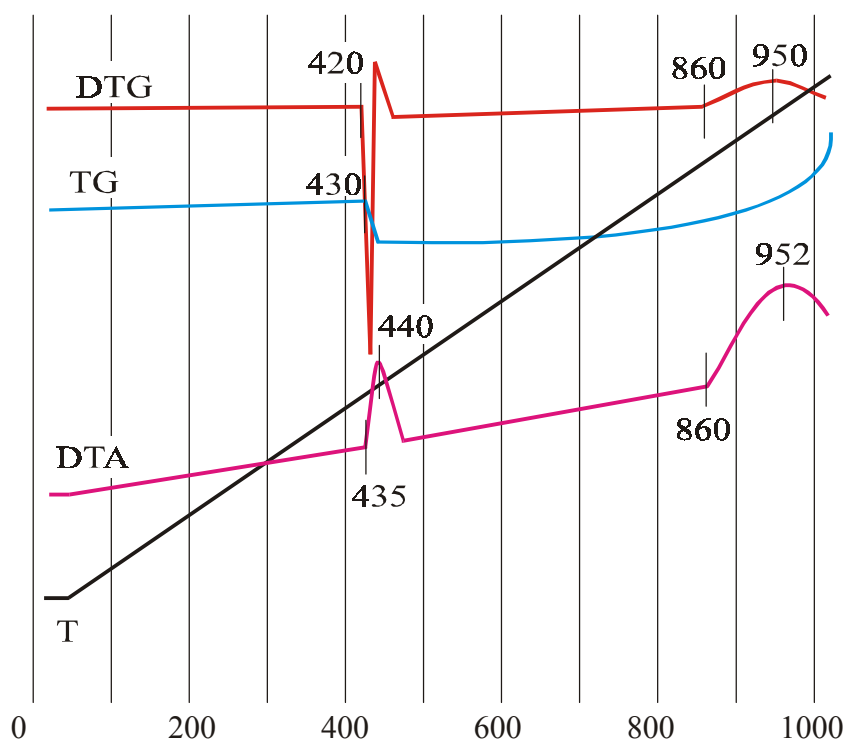


Рис. 2. Дериватограмма смеси 70%Ti+30%NaN₃

Полученные в результате горения шлаки отличаются по форме, цвету и количеству, что зависит не только от рецептуры, но и от того, где они находятся: внутри или снаружи образца.

В зависимости от содержания NaN₃ в исходной шихте шлаки имеют различную структуру: от “монолита” при 20% NaN₃ до сильно пористой при 80% NaN₃. С

увеличением количества азиды натрия шлаки становятся более пористыми, что, видимо, объясняется покиданием твердофазной зоны выделяющимся азотом и (или) испарением восстанавливающегося натрия.

Для определения химического состава получившихся продуктов был проведен рентгенофазовый анализ порошков, образовавшегося при сгорании смесей: 80%Ti + 20%NaN₃, 70%Ti + 30%NaN₃, 60%Ti + 40%NaN₃, 40%Ti + 60%NaN₃.

Сопоставление значения d/n рефлексов на рентгенограммах и их относительных интенсивностей I с эталонными рентгенограммами привело к идентификации в данной шихте веществ, представленных в таблице.

Таблица

Химические вещества, обнаруженные в продуктах горения системы Ti + NaN₃

Исходная шихта	Обнаруженные вещества	
	внутри образца	снаружи образца
80%Ti+20%NaN ₃	TiO Ti ₂ O TiN Ti ₂ N	TiO Ti ₂ O
70%Ti+30%NaN ₃	TiO Ti ₂ O TiN Ti ₂ N	TiO Ti ₂ O Ti ₉ O ₁₇ Ti ₂ N
60%Ti+40%NaN ₃	Ti ₂ O	Ti TiO
40%Ti+60%NaN ₃	Ti, TiO	

Визуальное наблюдение и последующий покадровый анализ кинофотосъемки горения смеси TiH₂ + NaN₃ позволил, как и у стехиометрической смеси Ti + NaN₃, установить несколько стадий горения.

Многостадийность горения подтверждается не только визуально. На температурном профиле (рис. 3) явно обнаруживаются две зоны горения: низкотемпературная (800°C) и высокотемпературная (1100°C).

Максимальная температура горения у смеси TiH₂ + NaN₃ меньше, чем при горении системы Ti + NaN₃. Возможно, что ей соответствует горение восстановившегося натрия на воздухе ≈1100°C.

Установлено, что смесь TiH₂ + NaN₃ имеет широкие пределы горения (от 20 до 85% TiH₂).

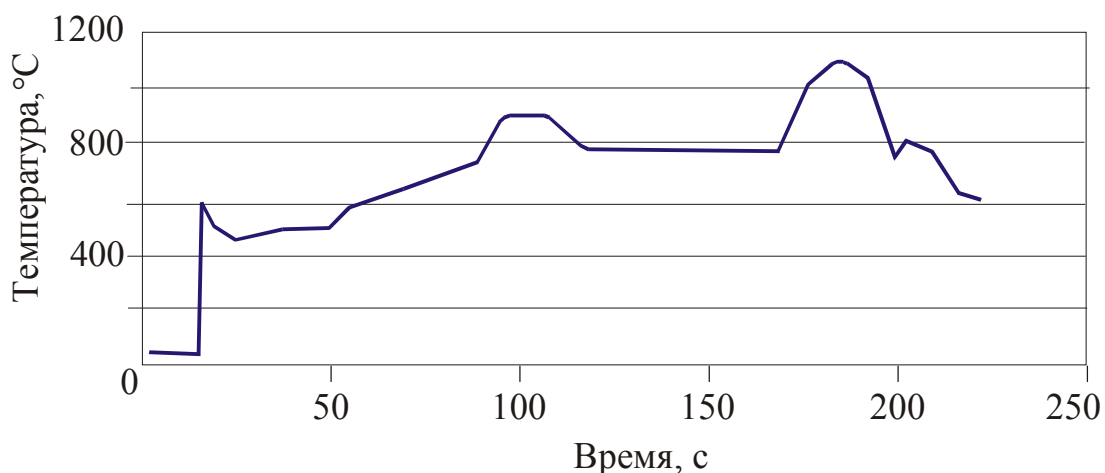


Рис. 3. Температурный профиль горения стехиометрической смеси $\text{TiH}_2 + \text{NaN}_3$

В результате визуального наблюдения за процессом горения выявлены следующие закономерности.

1. Во время горения шашка «расползается». Этот факт можно объяснить дегидрированием TiH_2 под воздействием высокой температуры.

2. Пламя имеет голубовато-зеленоватый оттенок.

У системы $80\%\text{TiH}_2 + 20\%\text{NaN}_3$ пламени не наблюдалось. Горение сопровождается появлением мелких искр и изменением цвета и яркости шашки.

Полученные в результате горения шлаки отличаются от продуктов горения системы $\text{Ti} + \text{NaN}_3$. Шлаки имеют большую пористость, что, по-видимому, объясняется дегидрированием TiH_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия синтеза сжиганием / Ред. М. Коидзуми. Пер. с японск. — М.: Мир, 1998. — 247 с.
2. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах «Астра.4» версия 1.06, январь 1991: Руководство пользователя.