

Схема азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов

Scheme of azide technology for self-propagating high-temperature synthesis of nitride powders

Кондратьева Л.А.

д-р техн. наук, профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета
e-mail: schiglou@yandex.ru

Kondratieva L.A.

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department «Metal science, powder metallurgy, nanomaterials», Samara State Technical University
e-mail: schiglou@yandex.ru

Аннотация

В статье представлена схема проведения исследований по получению порошков нитридов по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Описан сам процесс проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в лабораторном реакторе СВС-Аз и последовательные операции, проводимые до синтеза конечного продукта и после его получения.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азидная технология, порошок, нитрид.

Abstract

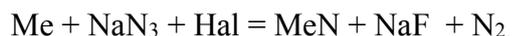
The article presents a scheme for conducting research on the production of nitride powders using the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis. The process of self-propagating high-temperature synthesis in a laboratory SHS-Az reactor and the sequential operations performed before and after the synthesis of the final product are described.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, azide technology, powder, nitride.

Процесс синтеза нитридов по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) в лаборатории азидной технологии СВС-Аз (рис. 1) состоит из следующих этапов (рис. 2) [1, 4]:

1. Определить исходные компоненты реакционной шихты и составить стехиометрическое уравнение химической реакции.

Например:



где Me – металл (неметалл) в твердом состоянии (Mg, B, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni, B, Si), Hal – галоидная соль в твердом состоянии (например, NH₄F, Na₂TiF₆, (NH₄)₂TiF₆ и др.).

Количество азотирующего элемента (азота из азиды натрия NaN₃) и связывающего фтора, выделяющегося в процессе горения из галоидной соли, берут в таком соотношении, которое позволяет полностью увязывать натрий в процессе синтеза в химически нейтральное соединение – фторид натрия.

2. Рассчитать количество исходных компонентов шихты. Для расчетов используется компьютерная программа «Stehio», которая позволяет, зная молярную массу, плотность

исходных элементов, их чистоту, а также относительную плотность шихты рассчитать количество каждого исходного компонента.

3. Если необходимо, то провести подготовку исходных компонентов реакционных смесей: рассев, измельчение, сушка.

4. По отдельности взвесить порции порошков исходных компонентов на электронных весах (рис. 3).



Рис. 1. Лаборатория азидной технологии СВС:

а) лабораторная установка СВС-Аз в вытяжном шкафу;

б) установка для промывки синтезированного продукта и сушка образцов на воздухе в вытяжных шкафах

5. Поместить отвешенные компоненты шихты в керамическую ступку и перемешать ручным способом с помощью керамического пестика в течение 5-7 мин. (рис. 3).

6. Смешанную шихту засыпать в предварительно подготовленный кальковый стакан диаметром 30 мм и высотой 45 мм.

7. Стакан с шихтой поместить на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра.

8. К шихте в кальковом стакане сверху подвести вольфрамовую спираль (рис. 4) для инициирования химической реакции в форме горения, которая соединена посредством электроконтактов с системой воспламенения. Вольфрамовая спираль при этом погружается на небольшую глубину в шихту [2].

9. В исходную смесь ввести две вольфрам-рениевые термопары ВК5/20 для измерения максимальной температуры и линейной скорости горения. Термопары предварительно свариваются из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20 диаметром от 100 до 200 мкм (рис. 4).

Концы термопары за поверхностью образца изолируются с помощью керамической «соломки» из оксида алюминия. Электрический сигнал от термопары, позволяющий регистрировать температуры и скорости горения, идет на аналого-цифровой преобразователь (АЦП), подсоединенный к компьютеру [3]. Глубина погружения термопары в образец

соответствует радиусу образца, расстояние между сепями горизонтально расположенных термопар должно быть не менее 10 мм (рис. 5).

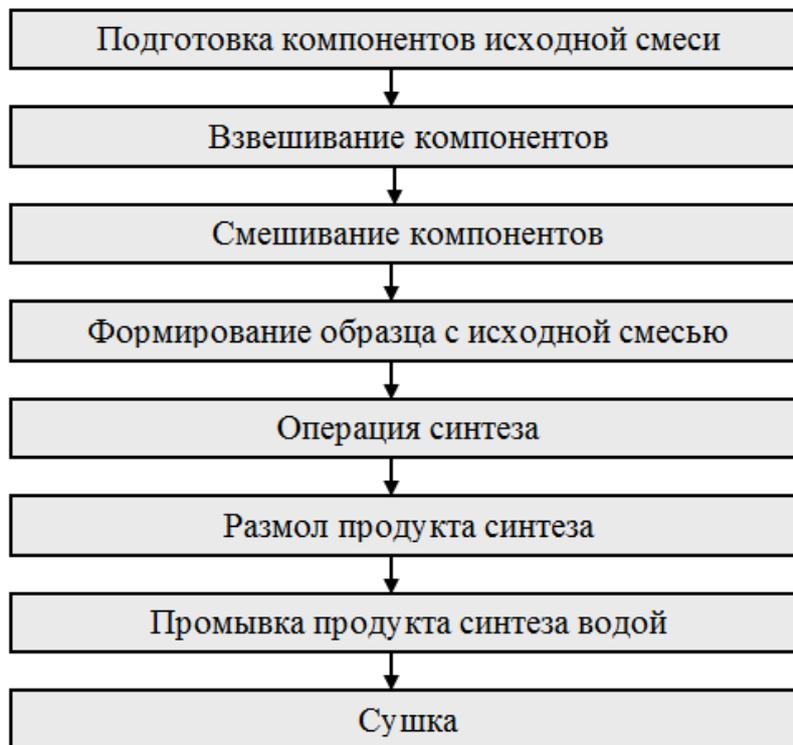


Рис. 2. Схема азидной СВС-технологии получения порошков нитридов

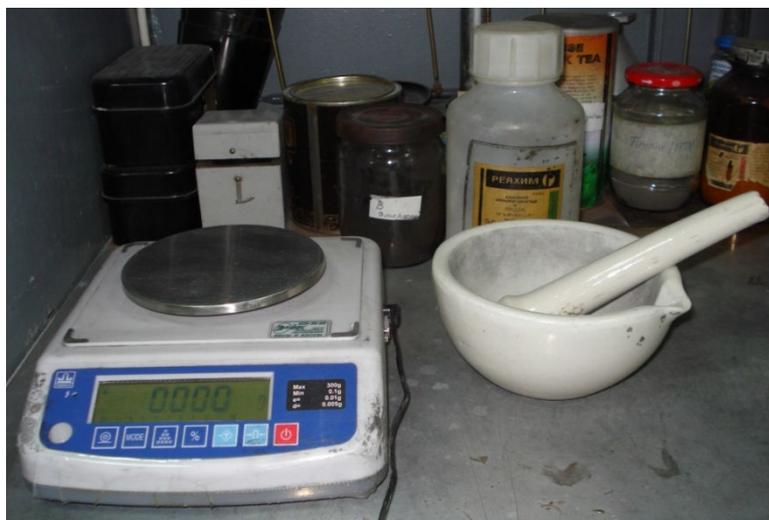


Рис. 3. Приготовление исходных смесей

10. Предметную полочку реактора, с размещенным на ней образцом, погрузить в лабораторный реактор СВС-Аз. К вольфрамовой спирали подключить тоководы реактора.

11. Из реактора удалить воздух путем его вакуумирования при помощи вакуум-насоса. Затем реактор промыть используемым рабочим газом, повторно провести вакуумирование и заполнить газом (в качестве газа берется азот) до необходимого значения рабочего давления.

12. Для иницирования химической реакции в форме горения на электроконтакты вольфрамовой спирали кратковременно подать напряжение постоянного тока, и шихта воспламенится (рис. 6). Одновременно зарегистрировать давление по манометру. При превышении начального давления на 1 МПа избыточное давление из реактора сбросить с помощью вентиля сброса.

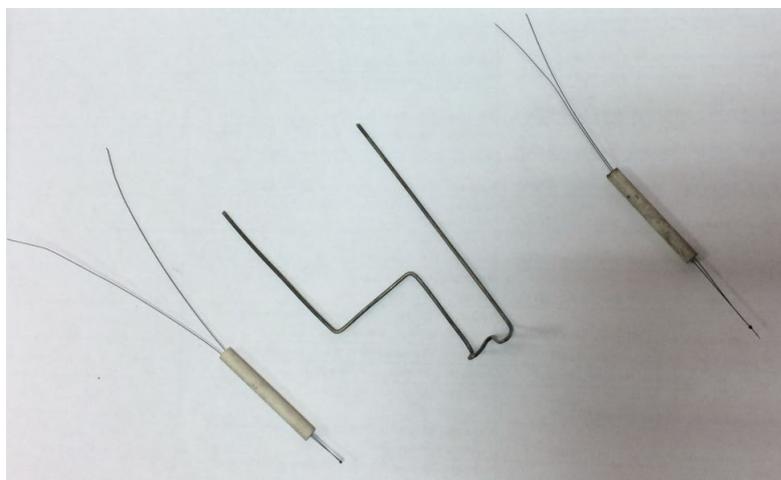


Рис. 4. Внешний вид термопар и вольфрамовой спирали

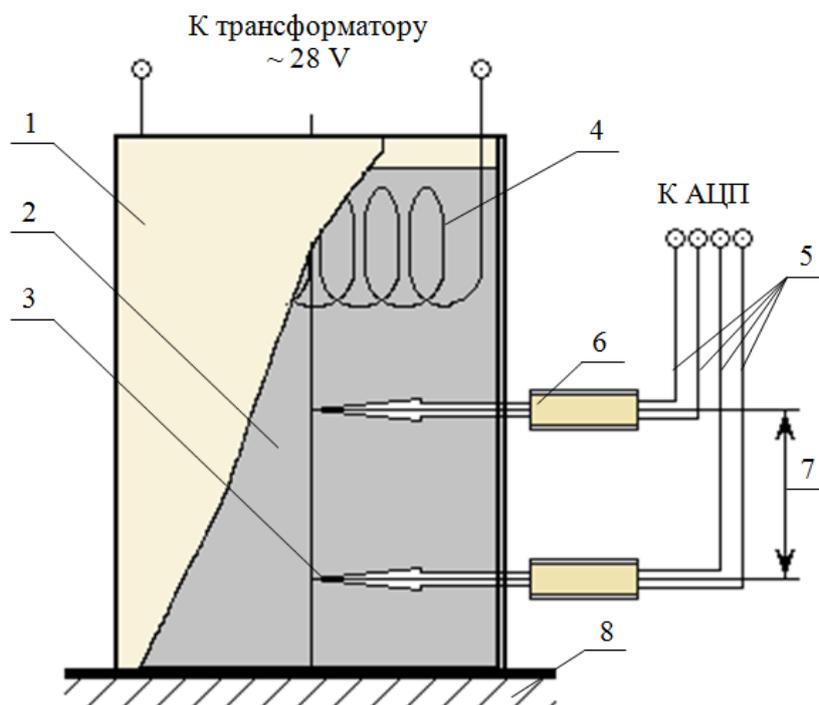


Рис. 5. Схема размещения вольфрам-рениевых термопар в образце с исходной смесью:
 1 – кальковый стакан; 2 – исходная шихта;
 3 – спай вольфрам-рениевой термопары ВР5/20; 4 – вольфрамовая спираль;
 5 – вольфрам-рениевая термопара ВР5/20; 6 – керамическая «соломка»
 из оксида алюминия; 7 – расстояние между вольфрам-рениевыми термопарами
 ВР5/20; 8 – предметный столик

13. По завершении процесса горения для остывания синтезированного продукта предусмотрена его выдержка в реакторе без сброса давления в течение 15-20 мин., в зависимости от плотности загрузки реактора и химического состава смеси исходных компонентов. После чего в реакторе сбросить давление, разгерметизировать и извлечь полученный остывший продукт.

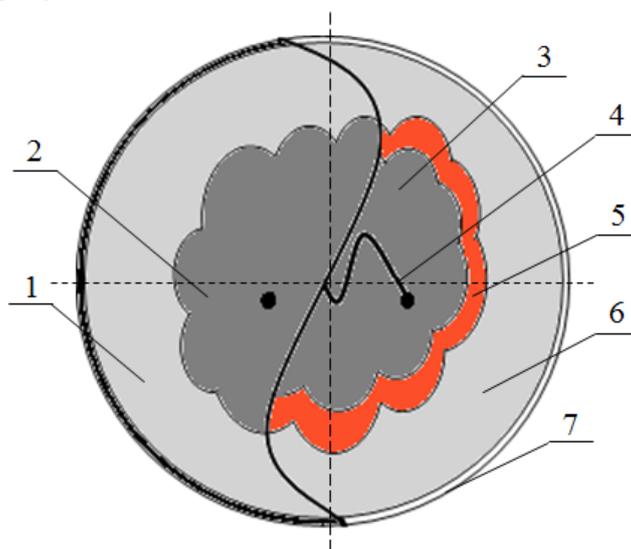


Рис. 6. Процесс воспламенения СВС-шихты:

- 1 – верхний слой шихты; 2 – верхний слой синтезированного продукта;
- 3 – синтезированный продукт внутри образца; 4– вольфрамовая спираль;
- 5 – фронт горения; 6 – смесь исходных компонентов внутри образца;
- 7 – кальковый стакан

14. Целевой продукт представляет собой в большинстве случаев цилиндрический образец, состоящий из частиц от белого до черного цвета, в зависимости какой продукт получают и легко разрушающийся до порошкообразного состояния при механическом воздействии. Снаружи продукт частично может быть покрыт черным слоем. Этим слоем является не сгоревший до конца в процессе синтеза кальковый стакан. Этот слой механически счищается с поверхности образца.

15. Полученный продукт поместить в керамическую ступку и с помощью керамического пестика измельчить вручную до сыпучего порошкообразного состояния (рис. 7).



Рис. 7. Измельченный в фарфоровой ступке конечный продукт

16. Далее синтезируемый продукт подвергнуть химическому обогащению, заключающемуся в водной промывке с целью удаления фторида натрия оставшегося в продукте после синтеза. Промывка заключается в разбавлении синтезируемого порошка дистиллированной водой в соотношении 1:10, взмучивании полученной суспензии и последующей фильтрации на вакуум-воронке Бюхнера (рис. 8). При промывке с помощью индикаторной бумаги произвести замер кислотно-щелочного баланса промывной воды (рН).



Рис. 8. Фильтрация взмученной суспензии на вакуум-воронке Бюхнера

17. Сушка продукта после промывки и фильтрации на вакуум-воронке проводится естественным способом на открытом воздухе (рис. 9) в течение не менее двух дней [1].

18. Высушенный продукт взвешивается. Находится практический выход продукта по формуле

$$\eta = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

где m_1 – теоретическая масса продукта, рассчитанная по стехиометрическому уравнению, m_2 – масса образца после зачистки, измельчения и промывки.

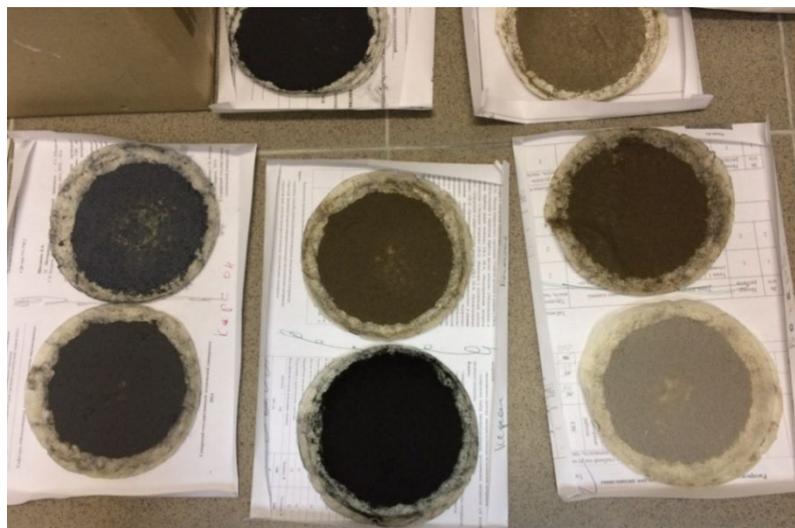


Рис. 9. Сушка конечного промытого продукта на воздухе

Литература

1. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – Москва: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
2. *Кондратьева Л.А.* Роль вольфрамовой спирали в азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Журнал технических исследований. – Т.5. – №4. – 2019. – С. 40–42.
3. *Кондратьева Л.А.* Термодары ВР5/20 для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза азотсодержащих продуктов / Журнал естественнонаучных исследований. – Т.4. – №3. – 2019. – С. 2-6.
4. *Кондратьева Л.А.* Процесс синтеза азотсодержащих продуктов по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Сборник научных трудов 9-й Международной научно-практической конференции «Техника и технологии: пути инновационного развития» (30 июня 2020 г.), Т.1. – Курск, 2020. – С. 132-136.