

нее 1% от количества CaCl_2 не вызывает интенсивного окрашивания осадка.

УДК 546.536

Взаимодействие высокодисперсного нитрида кремния с ортофосфорной кислотой

Медведев Д.И., Медведева Н.Д., Зык Н.В.
Белорусский национальный технический университет

В последнее время области применения материалов на основе неорганических связующих (фосфатных, силикатных) постоянно увеличиваются. Это объясняется их способностью образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные и другие свойства при нагревании. Причем свойства композиций зависят как от вида связующего, так и от физико-химических свойств порошковой составляющей.

Одной из особенностей получения фосфатных композиций является наличие взаимодействия между Т и Ж в результате чего образуются новообразования, цементирующие зерна наполнителя в монолит.

Поскольку грубодисперсные порошки Si_3N_4 устойчивы к действию H_3PO_4 , в работе использовали высокодисперсный нитрид кремния, характеризующийся более высокими значениями энергии Гиббса и энтропии образования по сравнению с крупнодисперсным наполнителем, для которого характерна упорядоченная кристаллическая решетка.

В работе изучено влияние концентрации H_3PO_4 , времени и температуры взаимодействия в системе Т : Ж. Установлено, что при комнатной температуре (25°C) при увеличении концентрации кислоты с 50 до 90% степень разложения Si_3N_4 составляет 1-2%, которая несколько возрастает (до 4-5%) при увеличении температуры до 100°C. При температуре кипения растворов H_3PO_4 интенсивность взаимодействия возрастает до 20–25%. Рассчитанная энергия активации процесса составляет 70–78 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. Причем с увеличением концентрации кислоты значение $E_{\text{акт}}$ процесса уменьшается.

Физико-химический анализ твердого остатка свидетельствует о том, что разложение Si_3N_4 в растворах H_3PO_4 происходит без изменения состава. Отсутствие индукционного периода на кинетических кривых разложения Si_3N_4 свидетельствует о протекании процесса по механизму одновременного вступления в реакцию всей поверхности наиболее активных частиц Si_3N_4 .

Таким образом, наличие химического взаимодействия в системе Si_3N_4 - H_3PO_4 может служить предпосылкой синтеза композиционных материа-

лов, обладающих высокими электроизоляционными свойствами.

УДК 546.536

Оптимизация процесса синтеза высокодисперсного нитрида титана из газовой фазы

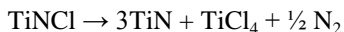
Медведев Д.И., Медведева Н.Д., Зык Н.В.

Белорусский национальный технический университет

Одним из методов получения нанопорошков является осаждение их из газовой фазы.

Ранее выполненные термодинамические расчеты получения нитрида титана TiN путем аммонолиза TiCl₄ (т.е. взаимодействием с NH₃) и азото-водородной смесью (H₂ + N₂) показал преимущества использования аммиака. Указанный вывод относился к условиям достижения состояния равновесия этих двух реакций. В этом случае смесь H₂ + N₂ должна была бы находиться в равновесии по отношению к одним и тем же продуктам реакции. Тогда и сами азотирующие реагенты также должны были бы находиться в равновесии друг к другу: NH₃ <-> 3H₂ + N₂. Таким образом NH₃ при T ≥ 500°C должен был бы практически полностью диссоциировать на азот и водород. Однако, в реальных условиях при времени контактирования S – 15 сек NH₃ разлагается при T – 700°C лишь на 10%, при 900°C – на 40%, при 1000°C – на 87%. Тогда в реальных условиях при отсутствии равновесия диссоциации NH₃ отсутствует и равновесие в обеих реакциях. Причем в большей степени это относится к взаимодействию TiCl₄ с азотоводородной смесью, т.к. энергия активации с участием более прочных молекул N₂ должна быть достаточно большой, а значит скорость второй реакции значительно меньше первой. Определены оптимальные условия получения TiN.

Показано, что повышенный расход аммиака TiCl₄ : NH₃ = 1 : 4,0 : 4,5 объясняется образованием промежуточного продукта (TiNCl) (T = 1000 – 1100°C) в условиях опыта диспропорционирует по реакции:



В указанных условиях NH₃ практически полностью диссоциирует на H₂ и N₂, которые являются менее активными азотирующими реагентами, что к перерасходу NH₃ при вторичном аммонолизе тетрахлорида титана TiCl₄.

Выявленные закономерности легли более рационального способа синтеза TiN путем разделения потоков аммиака по 1 – 1,5 моль на моль TiCl₄, при одновременном увеличении выхода TiN до 99,5%, снижении содержания остаточного хлора в продукте с 0,6 – 1,0% до 0,2 – 0,4% и повышении удельной поверхности нитрида с 20 – 22 м²/г до 28 – 30 м²/г.