

УДК 546

ХИМИЯ

А. Г. МЕРЖАНОВ, И. П. БОРОВИНСКАЯ

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 VII 1971)

Синтез тугоплавких неорганических соединений карбидов, нитридов, боридов, сульфидов, силицидов и др. обычно проводят в конденсированной фазе в печах при 1000—2000° С (¹⁻⁴). Взаимодействие исходных компонентов в таких условиях связано с определенными трудностями макрокинетического характера, так как реагенты в процессе реакции разделяются пленкой продукта, обладающей при этих температурах большим диффузионным сопротивлением. В последнее время получил распространение метод осаждения из газовой фазы с конденсацией продуктов на специальных подложках или в объеме (⁵⁻⁸).

В данной работе предложен принципиально новый подход к синтезу тугоплавких соединений. Он основан на использовании характерных особенностей взаимодействия большинства элементов периодической системы с бором, углеродом, азотом, кремнием и пр.: а) сильной экзотермичности процесса, связанной с большой теплотой образования продукта; б) высокими значениями энергии активации, обусловленными сильной зависимостью диффузионного сопротивления пленки продукта от температуры.

В связи с этим образование тугоплавких соединений в большинстве случаев можно отнести к категории реакций горения, которые, как известно, обладают рядом замечательных особенностей. Одна из них — возможность протекания реакции в узкой зоне, перемещающейся по веществу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции в ненагретой смеси реагентов и послужила основой создания нового метода получения тугоплавких неорганических соединений. Он был разработан авторами

Т а б л и ц а 1

Реагенты			Размеры системы, мм	Давление газа, атм		Аппаратура
горючее		окислитель		инертного	реагирующего	
Твердое (порошки дисперсностью 0,1—300 м) Zr, Ti, Nb, Hf, Ta	+ Mo, V	Твердый, (порошки дисперсностью 0,1 м)	d = 5—30 l = 10—30	Аргон, 1—150	—	Бомба постоянного давления
		C, B, Si, S	d = 5—30 l = 10—30	—	Азот 0,5—1000	Бомбы постоянного давления
	+ B, Al, Mg, V	Газообразный N ₂	d = 60 l = 140	—	Азот, атмосферное	Открытый реактор, погруженный в жидкий азот
		Жидкий N ₂	d = 30—60 l = 100—350	—	Азот, начальное 1—150, конечное ≤4000	Криогенные герметические реакторы

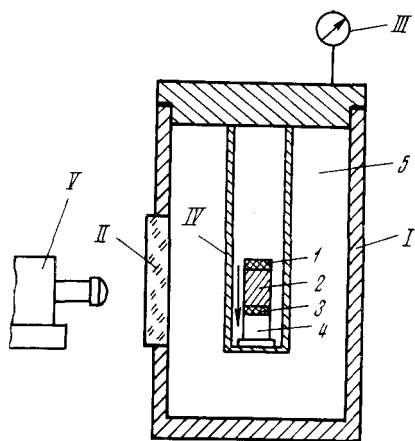


Рис. 1. Бомба постоянного давления. I — корпус бомбы, II — окно для наблюдений, III — манометр. IV — образец, V — фоторегистратор скорости горения; 1 — воспламенитель, 2 — продукт горения, 3 — зона реакции при горении, 4 — несгоревшая часть образца, 5 — аргон (или азот), ↓ — направление распространения фронта горения

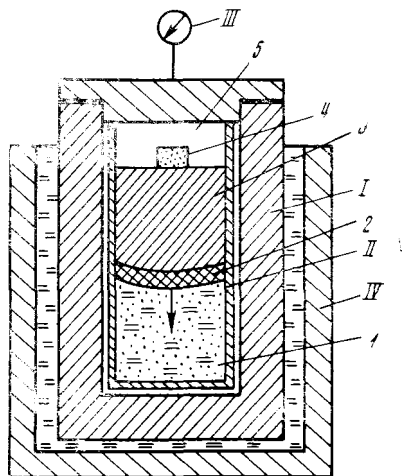


Рис. 2. Криогенный реактор. I — корпус реактора, II — стакан, III — манометр, IV — сосуд Дьюара. I — смесь металл — жидкий азот, 2 — зона превращения, 3 — продукт горения (нитрид), 4 — воспламенитель, 5 — избыточный азот, ↓ — направление распространения фронта горения

ми совместно с В. М. Шкиро (⁹) и получили название «самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» (с.в.с.).

В статье описаны эксперименты по осуществлению процессов с.в.с. при прямом взаимодействии двух химических элементов, один из которых — горючее (обычно металл) находится в конденсированном состоянии, другой — окислитель (неметалл) либо в конденсированном, либо в газообразном. В зависимости от агрегатного состояния окислителя осуществлены три типа горения в системах: твердое горючее — твердый окислитель (тв + тв), твердое горючее — газообразный окислитель (тв + г) и твердое горючее — жидкий окислитель (тв + ж). При горении систем тв + тв и тв + ж исходные реагенты предварительно перемешаны. В первом случае это прессованные образцы, во втором — порошки, залитые жидкостью, или суспензии. При горении систем тв + г использовали пористые образцы, спрессованные из порошка горючего и помещенные в среду газообразного окислителя. Процесс горения осуществляли в бомбах постоянного давления (¹⁰), широко известных из практики исследования горения взрывчатых веществ, или в специальных реакторах. Иницирование реакции проводили при помощи воспламенительного устройства (⁹). Условия экспериментов для различных систем приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Следует отметить, что осуществление процесса с участием жидкого азота в криогенных герметических реакторах позволяет проводить синтез при высоких температурах и давлениях, создаваемых самим процессом без использования специальной техники, что является принципиальным достижением данного метода. В опытах обычно измеряли скорость горения (рис. 3), а также проводили анализ химического фазового состава продуктов с.в.с.

Систематические исследования процессов с.в.с. привели к следующим общим результатам.

1. Процесс горения рассматриваемых систем происходит в конденсированной фазе и сопровождается ярким свечением; температуры горения

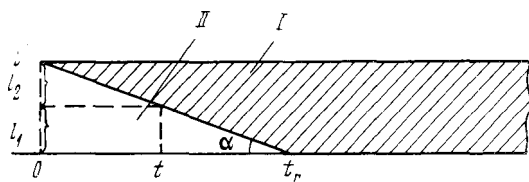


Рис. 3. Схема фоторегистрации процесса горения. I, II — соответственно засвеченная и незасвеченная часть фотопленки, l — длина образца, t_r — время горения, l_1 — несгоревшая часть образца, l_2 — сгоревшая часть образца в момент времени t . Скорость горения $u = \operatorname{tg} \alpha \approx l/t_r$.

чением двух макрокинетических стадий протекания химической реакции: реакции в узкой зоне в процессе распространения фронта горения и реакции во всем объеме образца, разогретого волной горения (догорания).

2. Продукты горения при температуре горения конденсированы. Вес образцов при горении или не изменяется (системы $тв + тв$), или увеличивается ($тв + г$), или уменьшается ($тв + ж$) за счет частичного испарения летучего реагента. Образцы после горения иногда сохраняют свою первоначальную форму и размеры. Физическая структура продуктов горения различная (пескоструйные порошки, прочно спеченные образцы — пористые или непористые, застывший расплав).

3. Горение в системе $тв + тв$ происходит с конденсированными исходными, конечными и возможными промежуточными продуктами и относится к типу «безгазового горения» ⁽¹⁾. В системе $тв + г$ горючее и окислитель не смешаны предварительно, а макроскопически разделены в пространстве, так как в порах образца газообразного реагента обычно гораздо меньше, чем это нужно для горения. Газ подводится к зоне горения гидродинамически, путем фильтрации по пористому веществу. Фильтрация происходит самопроизвольно за счет разности давлений в результате поглощения газа во фронте горения. Изменяя условия поступления газа к зоне реакции, удастся осуществить различные режимы горения (послойный, поверхностный). В системе $тв + ж$ возможны два предельных режима — горение при постоянном давлении (открытые системы) и при постоянном объеме (герметические сосуды с большой полной загрузкой).

4. Глубина превращения исходных реагентов при горении может быть различна и определяется как термодинамическими (диссоциация продукта), так и макрокинетическими (недогорание) ограничениями. Регулируя процесс путем изменения дисперсности реагентов, размеров и плотности образца, теплоотдачи с поверхности, температуры горения почти всегда можно добиться полноты реагирования (именно такие режимы, когда в продуктах горения практически отсутствуют исходные реагенты в свободном состоянии, осуществлялись для целей синтеза).

5. В большинстве случаев продукты горения однофазны и отвечают тому или иному химическому составу с разной степенью дефектности в пределах области гомогенности. И состав, и степень дефектности зависят от условий эксперимента и поддаются управлению. Как правило, продукты равновесны, с хорошо сформированной структурой, хотя есть примеры получения и неравновесных и даже аморфных соединений. Чистота синтезируемых веществ не хуже чистоты исходных реагентов, так как загрязнений при реакции, проводимой методом с.в.с., не происходит, а полнота превращения может быть обеспечена.

Высокое качество продуктов, простота аппаратного оформления метода, высокие скорости синтеза, отсутствие энергетических затрат и принципиальных масштабных ограничений, возможность синтеза метастабиль-

1500—3500° С. Светящаяся зона распространяется либо в плавном (стационарном, а иногда и нестационарном), либо в пульсирующем режиме. Наблюдающиеся скорости распространения 0,1—15 см/сек. После прохождения фронта горения образец продолжает светиться в течение времени, превышающего (иногда значительно) время тепловой релаксации (охлаждения). Это связано с нали-

Таблица 2

Соединение	Содержание металла, вес. %		Содержание неметалла, вес. %		Структурный тип, сингония и периоды решетки *, кХ	Микротвердость, кг/мм ²	Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние T _{max} , °К **
	общ.	своб.	общ.	своб.			
Карбид титана	80,0	<10 ⁻³	19,8	9·10 ⁻²	Kyб. NaCl a = 4,323	2900	—
Карбид циркония	88,2	<10 ⁻³	11,4	<10 ⁻²	Kyб. NaCl a = 4,686	3040	—
Карбид гафния	93,4	—	6,3	<10 ⁻²	Kyб. NaCl a = 4,628	2600	—
Карбид тантала	93,6	—	6,1	<10 ⁻²	Kyб. NaCl a = 4,453	—	9,3
Нитрид ниобия	86,9	<10 ⁻³	13,0	—	Kyб. NaCl a = 4,385	1670	14,3
Нитрид циркония	87,3	<10 ⁻³	12,6	—	Kyб. NaCl a = 4,576	1570	9,6
Нитрид титана	77,6	<10 ⁻³	21,4	—	Kyб. NaCl a = 4,24	1800	—
Нитрид гафния	92,5	<10 ⁻³	7,2	—	Kyб. NaCl a = 4,510	—	6,6
Нитрид тантала (12)	91,8	—	7,5	—	Kyб. NaCl a = 4,323	3200	—
Нитрид бора	B, 43,8	B, 0,2	55,7	—	Гексагон. a = 3,331 c = 6,662	—	—
Диборид циркония	80,3	—	21,0	3·10 ⁻¹	Гексагон. a = 3,161 c = 3,518	2350	—
Диборид титана	68,6	—	31,0	10 ⁻¹	Гексагон. a = 2,619 c = 3,230	3500	—
Диборид гафния	89,0	—	10,7	<10 ⁻²	Гексагон. a = 3,134 c = 3,467	2890	—
Борид молибдена	—	—	—	—	Тетрагональн. a = 3,120 c = 16,932	—	—

* Данные В. М. Шехтмана.

** Данные А. Г. Рабинькина.

ных соединений и фаз подчеркивают практические достоинства метода с.в.с.

Авторы благодарны Ф. И. Дубовицкому за ценные советы и помощь в организации работы, Г. Н. Нечипоренко и Б. М. Тараканову за консультации по выбору систем для исследования, В. К. Энману и В. И. Ратникову за изготовление аппаратуры, а также всем сотрудникам лаборатории макрокинетики филиала ИХФ АН СССР, принимавшим участие в работе.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
п. о. Черноголовка, Моск. обл.

Поступило
7 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Самсонов, К. И. Портной, Сплавы на основе тугоплавких соединений, М., 1961. ² Г. В. Самсонов и др., Бор, его соединения и сплавы, Киев 1960. ³ Р. Киффер, Ф. Бенезовский, Твердые материалы, М., 1968. ⁴ Г. В. Самсонов, Нитриды, Киев, 1969. ⁵ A. E. Van Arkel, J. H. De Boer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 148, 345 (1925). ⁶ A. E. Van Arkel, Physic, 4, 286 (1924). ⁷ L. E. Sambell, J. Electrochem. Soc., 96, 318 (1949). ⁸ Осаждение из газовой фазы, под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блогера мл., М., 1970. ⁹ А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Авт. свид., № 255221, 1967. Бюлл. изобр. № 10 (1971). ¹⁰ К. К. Андреев, А. Ф. Беляев, Теория взрывчатых веществ, М., 1960. ¹¹ Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, Физика горения и взрыва, № 4 (1965). ¹² А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская и др., Авт. свид. № 264365, 1969, Бюлл. изобр., № 9 (1970).