

## ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЗМ СВС-СИНТЕЗА НИТРИДА ТИТАНА

© С. В. Пирогов, Д. В. Королев, А. С. Козлов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Досліджено вплив енергетичних добавок на процес СВС-синтезу нітриду титану. Проведено термодинамічні розрахунки температури горіння сумішей і складу продуктів реакції, проведено термічний аналіз компонентів і складів. За перспективну енергетичну добавку (стабілізатор горіння) рекомендовано 3-азидо-4-аміно-1,2,5-оксадіазол.

Как известно, нитрид титана -- огнеупорный материал, используемый для нанесения коррозионно- и износостойких покрытий на жаропрочные материалы и сплавы. К настоящему времени процесс его получения сводится к сжиганию порошкообразного титана в токе азота при высоком давлении и температуре. С недавних пор известна возможность синтеза таких соединений титана в режиме горения [1]. При этом перенос известного явления на реальную технологическую основу часто вызывает определенные затруднения. Например, при переходе с одного сырья на другое. Замена марки титана может резко изменить характер горения: смесь может гореть нестабильно или вообще затухать. Такой эффект наблюдается при использовании частиц титана с развитой удельной поверхностью (рис. 1, б).

Здесь мы исследуем возможность синтеза соединений титана с азотом из титана и азидов натрия с различными добавками и изучаем механизм синтеза нитрида титана.

Для решения поставленных задач были выбраны следующие добавки: уротропин; дициандиамида; 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол.



Рис. 1. Частицы титана различной структуры

Характер горения смесей с указанными добавками приведен в табл. 1.

Основываясь на полученных данных, в дальнейшем в качестве энергетической добавки использовался 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол, а для исследования механизма синтеза проводились термодинамические расчеты и дериватографический анализ.

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

Исходными данными для моделирования процесса являлись давление, температура или энтальпия процесса, а также стандартные энтальпии образования исходных веществ.

Таблица 1. Характер горения смеси титана и азидов натрия с различными добавками

Добавка	Характер горения
Без добавки	Горение нестабильное, в три стадии
3 % уротропин	Выгорание добавки и затухание
3 % дициандиамида	Не горит
3 % 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол	Стабильное, одностадийное горение

Таблица 2. Исходные данные для термодинамических расчетов

Вещество	M, г/моль	$-\Delta H_{\text{справ'}}$ кДж/моль	$-\Delta H$ , кДж/кг
Ti	48	0	0
NaN <sub>3</sub>	65	-21.3	-328
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	126	332.7	2640

В табл. 2 указаны стандартные энтальпии образования исходных веществ. При различных соотношениях титана и азидата натрия получены соответствующие им значения калорийности, температуры горения и состава продуктов синтеза (табл. 3).

Таблица 3. Результаты термодинамического расчета двухкомпонентной смеси  $Ti + NaN_3$

Исходные компоненты		$Q$ , кДж/кг	$T$ , К	Продукты, моль/кг					
Ti	$NaN_3$			TiN	Na(к)	$N_2$	Ti	Na(r/o)	
10	90	970	945	2.088	11.585	19.722	0	1.975	
20	80	1611	1043	4.175	3.838	16.371	0	7.103	
30	70	2252	1456	6.263	0	13.02	0	10.507	
40	60	2894	2282	8.351	0	9.669	0	9.206	
50	50	3536	2969	10.212	0	6.431	0	7.684	
60	40	4177	3149	11.356	0	3.549	0	6.148	
70	30	4548	3138	10.35	0	1.745	3.548	4.61	
80	20	3032	3004	8.688	0	0.912	7.818	3.072	
90	10	1516	1944	4.615	0	0	14.174	1.521	

Таблица 4. Результаты термодинамического расчета трехкомпонентной смеси  $Ti + NaN_3 + 3\% C_2H_2N_6O$

Исходные компоненты		$Q$ , кДж/кг	$T$ , К	Продукты, моль/кг					
Ti	$NaN_3$			TiN	Na(к)	$N_2$	Ti	Na(r/o)	
10	90	556	742	2.007	11.585	19.722	0	1.975	
20	80	1237	1002	4.015	3.838	16.371	0	7.103	
30	70	1916	1138	5.892	0	13.02	0	10.507	
40	60	2597	1930	7.981	0	9.669	0	9.206	
50	50	3276	2701	9.670	0	6.431	0	7.684	
60	40	3956	3066	10.884	0	3.549	0	6.148	
70	30	4641	3135	10.830	0	1.745	3.548	4.61	
80	20	3554	3066	9.044	0	0.912	7.818	3.072	
90	10	2153	2144	5.810	0	0	14.174	1.521	

Таблица 5. Результаты дериватографического анализа

Параметр	Значение
$C_2H_2N_6O$	
Начало плавления	78
Интенсивное плавление	83
Начало разложения	121
Интенсивное разложение	151
$NaN_3$	
Начало разложения	408
Интенсивное разложение	428
$NaN_3 + C_2H_2N_6O$	
Начало разложения $NaN_3$ (I стадия)	374
Интенсивное разложение $NaN_3$ (I стадия)	389
Начало разложения $NaN_3$ (II стадия)	408
Интенсивное разложение $NaN_3$ (II стадия)	428

Термодинамический расчет смеси титана с азидом натрия показывает, что химическая реакция взаимодействия между данными компонентами является экзотермической со значительным тепловым эффектом. Максимальное тепловыделение наблюдается при соотношении  $Ti/NaN_3$ , равном 70/30, и равняется 4548 кДж/кг. Максимальная температура горения равняется 3149 К и наблюдается соотношении компонентов 60/40.

Ожидаемым продуктом синтеза является нитрид титана. Его максимальный выход соответствует содержанию в исходной смеси 60 %  $Ti$  и 40 %  $NaN_3$ . Титан перестает реагировать полностью при превышении 70 % его содержания в исходном составе.

При введении в исходную смесь 3 % 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазола максимальная температура горения существенно не изменяется (табл. 4).

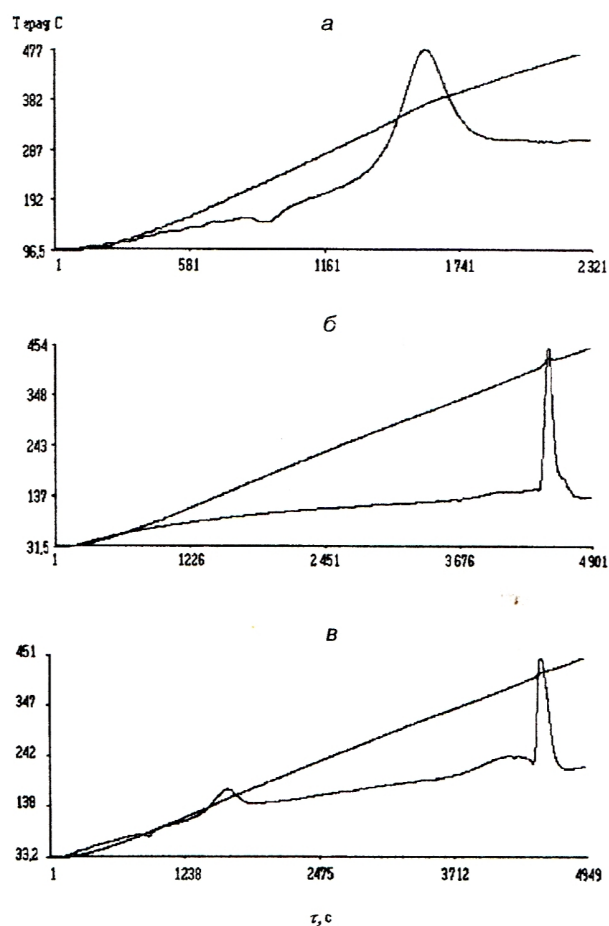


Рис. 2. Дериватограмма неізотермічного нагріву: а — 3-азидо-4-аміно-1,2,5-оксадіазола, б — азиду натрію, в — суміші азиду натрію і 3-азидо-4-аміно-1,2,5-оксадіазола



Тепловой эффект реакции при соотношении  $\text{Ti}/\text{NaN}_3$ , равном 70/30, увеличивается до 4641 кДж/кг. Состав продуктов синтеза остается практически неизменным.

**Дериватографический анализ.** Дериватографический анализ азидов натрия, 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазола и их смеси проводился при помощи программно-аппаратного комплекса [3].

Результаты анализа приведены в табл. 5 и на рис. 2. При неизотермическом нагреве 3-азидо-амино-1,2,5-оксадиазола происходит его плавление (78 °C), а затем экзотермическое разложение (121 °C) в одну стадию (рис. 2, а). Разложение чистого азидов натрия также происходит в одну стадию с выделением тепла (рис. 2, б).

При анализе смеси компонентов обнаружено, что азид натрия разлагается в две стадии с гораздо большим суммарным экзоэффектом. По-видимому, наличие первой стадии обусловлено взаимодействием  $\text{NaN}_3$  с продуктами термодеструкции  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6\text{O}$ . Следовательно, эффект стабилизации процесса горения трехкомпонентной смеси титан-азидов натрия (3 % 3-азидо-амино-1,2,5-оксадиазола) связан с улучшением прогрева подготовительного слоя за счет термодеструкции азидов натрия в две стадии с наибольшим суммарным тепловым эффектом.

1. Королев Д. В., Панов И. А., Суворов А. К., Суворов К. А. Получение тугоплавких соединений титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Сб. науч. тр. нац. горной академии Украины.—2001—3, № 11.—С. 146—148.
2. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: Руководство пользователя. — «Астра.4» версия 1.06, январь 1991.
3. Климентьева Ю. И., Королев Д. В., Суворов А. К., Суворов К. А. Программно-аппаратный комплекс для автоматизации дериватографического анализа // Тр. междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-2001». — Смоленск: Смоленский филиал Москов. энергетич. ин-та (техн. ун-та), 2001.—Т. 5, Секции 7, 8.—С. 113—114.

#### THE EFFECT OF THE ENERGY ADDITIONS TO THE SHS PROCESS OF NITRID TITANIUM SYNTHESIS

S. Pirogov, D. Korolyov, A. Kozlov

It has been investigated the effect of the energy additions to the SHS process of nitrid titanium synthesis. It has been carried out the thermodynamic calculations of the combustion temperature of mixtures and of the consistence reactions products, also it has been carried out the thermal analysis of the components and consistencies 3-azido-3-amino-1,2,5-oxadiazol is recommended as perspective energy addition (stabilizer of combustion).