

УДК 661.882.41

Н.И. Воробьев, Д.И. Медведев,
Н.В. Галицкий, Ю.М. Дмитриев

О СОСТОЯНИИ ХЛОРА В НИТРИДЕ ТИТАНА

В работах [1,2,7] установлено, что независимо от способов получения нитрид титана, синтезированного из собственных хлоридов, всегда содержит в виде примеси хлор, удаление которого является трудоемким процессом.

Для получения чистого нитрида титана необходимо было выяснить, в виде каких соединений содержится хлор в его составе.

Изучение химизма взаимодействия $TiCl_4$ с аммиаком показало, что источником загрязнения могут быть либо аммонийные соли типа $(NH_4)_2TiCl_6$, NH_4Cl , либо нитридхлорид титана. Можно было также предположить, что хлор-ион входит в кристаллическую решетку нитрида титана. Тогда необходимой информацией мог бы дать рентгенофазовый анализ, так как период решетки TiN чувствителен к изменению содержания неметалла и уменьшается с падением содержания азота [4,5].

Однако на всех рентгенограммах TiN с содержанием хлора 0,5–3,5% были зафиксированы только пики, соответствующие, согласно [8], нитриду титана, имеющему близкий к стехиометрии состав с вычисленным параметром решетки $a = 4,239$.

Поэтому особый интерес представляло исследование ИК-спектров синтезированных образцов, которые представлены на рис. 1.

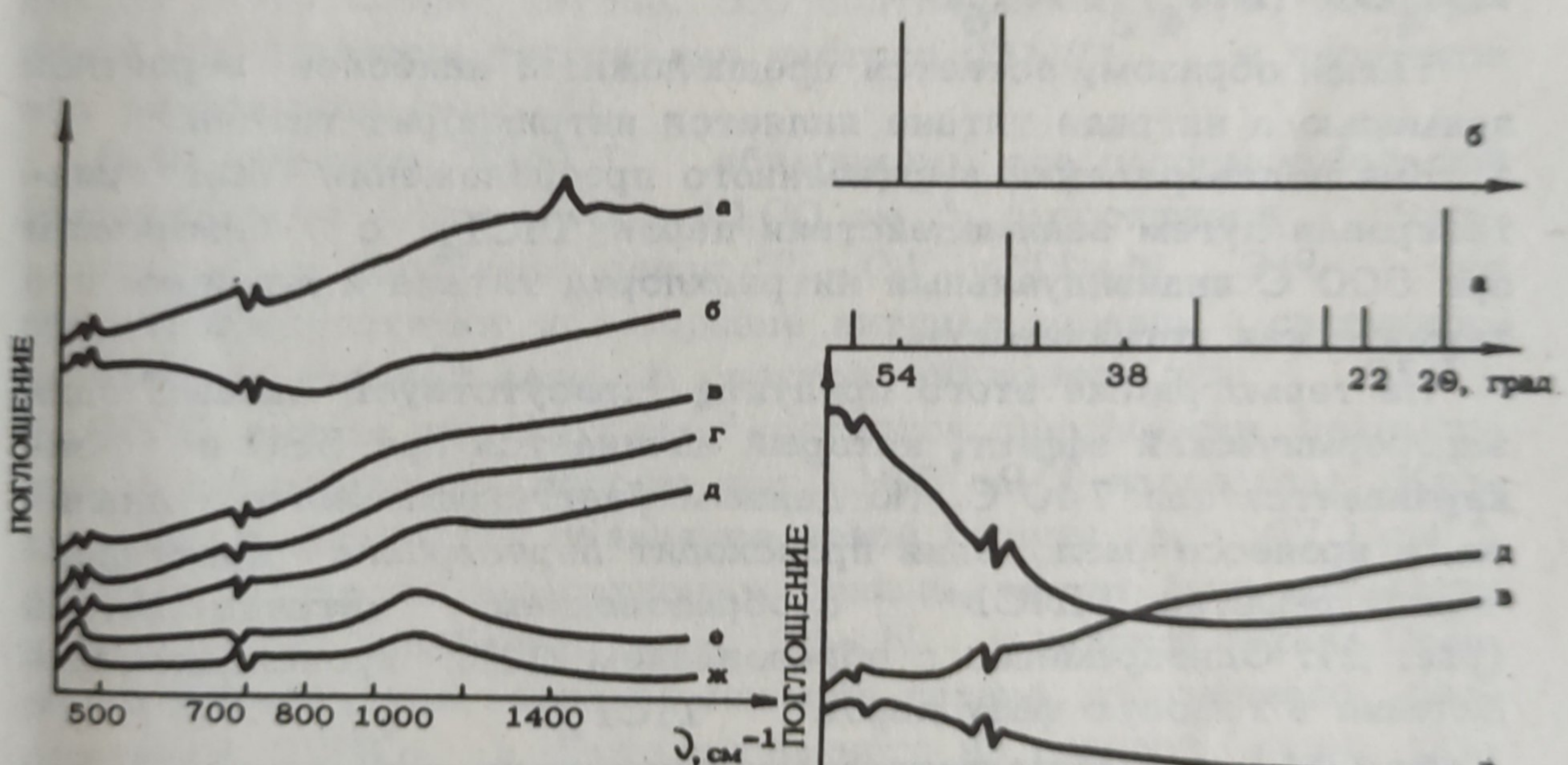


Рис. 1. ИК-спектры поглощения нитрида титана с остаточным содержанием хлора: а – 3,5%, б – 1,5%, в – 0,5% и прогретого при температурах: г – 300°C; д – 900°C; е – 1200°C; ж – получен путем взаимодействия титана с азотом при 1200°C.

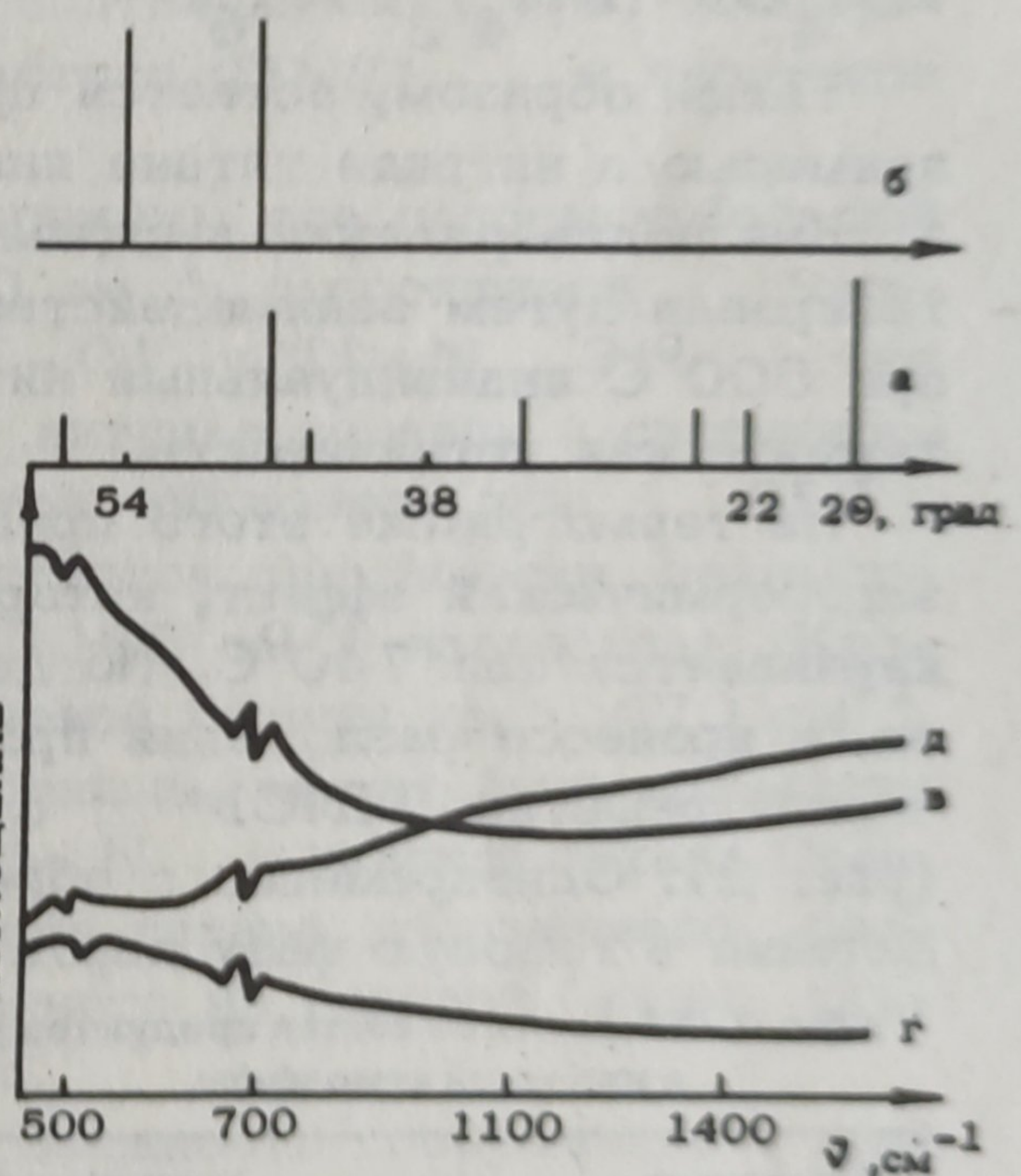


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы и ИК-спектры нитрида (б) и нитридхлорида титана (а, в), прогретого при температурах: г – 650°C; д – 800–1000°C.

В ИК-спектре образцов TiN с различным содержанием хлора (0,5–3,5%) обнаружены полосы небольшой интенсивности с максимумами при 470, 490, 1100 и 1400 cm^{-1} . Поло-

сы при 1400 и 1100 см⁻¹ относятся соответственно к деформационному колебанию группы NH₄⁺ и к колебанию связи Ti-N [9].

Полосу при 490 см⁻¹ можно отнести, согласно литературным данным [3], к колебанию связи Ti-Cl. Отнесенные полосы при 470 см⁻¹ представляют определенные трудности, так как она может быть отнесена к валентному колебанию Ti-N. Однако вопрос, где находится поглощение последних полос, окончательно не решен. Авторы [10] отмечают, что в зависимости от температуры и световой энергии (для дисперсных порошков) эта полоса может лежать зачастую и ниже.

Необходимо отметить также, что при отмывке холодной и горячей водой нитрида титана, содержащего до 1,5% хлора, в фильтрате были обнаружены ионы Cl⁻, но не найдены Ti⁺⁴ и NH₄⁺, что указывает на отсутствие аммонийных солей NH₄Cl, (NH₄)₂TiCl₆.

Таким образом, остается предположить: наиболее вероятной примесью в нитриде титана является нитрихлорид титана.

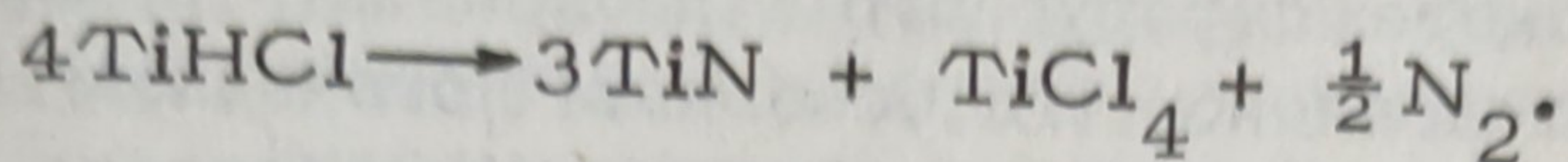
Для подтверждения высказанного предположения был синтезирован путем взаимодействия паров TiCl₄ с аммиаком при 500°C индивидуальный нитрихлорид титана и изучена его термическая устойчивость.

На термограмме этого продукта присутствует лишь один эндотермический эффект, который начинается при 580 и заканчивается при 740°C. По данным рентгенофазового анализа, в процессе разложения происходит перестройка кристаллической решетки TiNCl с образованием нитрида титана (рис. 2). Одновременно с образованием TiN происходит выделение в газовую фазу паров TiCl₄.

Т а б л. 1. Химический состав продуктов разложения нитрихлорида титана в инертной атмосфере

Температура прогрева, °C	Химический состав, %			Соотношение Ti : Cl : N
	Ti	Cl	N	
Исходный продукт	49,6	35,9	14,4	1:0,98:0,99
650	70,9	7,9	19,9	1:0,15:0,96
800	73,4	3,6	21,2	1:0,066:0,99
900	74,1	2,7	21,5	1:0,049:0,99
950	74,9	2,2	22,0	1:0,040:1,0
1000	75,8	1,6	22,3	1:0,028:1,0
1100	76,4	0,95	22,4	1:0,016:1,0

Эти данные показывают, что нитридхлорид титана является термически неустойчивым продуктом и в интервале температур 580–740°С разлагается по уравнению



Для более детального исследования этого процесса исходный TiNCl был подвергнут изотермическому нагреванию в инертной атмосфере в течение 1 ч при различных температурах с последующим определением состава образующихся продуктов методами химического анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2. Как следует из приведенных данных, полного разложения нитридхлорида титана даже при температуре 1100°С, при которой протекает синтез TiN из газовой фазы, не происходит. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что единственным источником загрязнения нитрида титана хлором является нитридхлорид титана. Это подтверждается при исследовании ИК-спектров поглощения чистого TiNCl и продуктов его разложения (рис. 2).

В ИК-спектре TiNCl обнаружены две полосы небольшой интенсивности – при 490 и 1100 см^{-1} , относящиеся соответственно к колебанию связи $\text{Ti}-\text{Cl}$ и $\text{Ti}-\text{N}$. Эти же полосы присутствуют и в образце нитрида титана, синтезированного из газовой фазы. В спектрах образцов при 650 – 1100°С полоса при 490 см^{-1} остается практически неизменной, а интенсивность полосы при 1100 см^{-1} возрастает. Кроме того, наблюдается появление новой полосы при 470 см^{-1} , которая, согласно литературным данным, может быть отнесена к валентному колебанию связи $\text{Ti}-\text{N}$ в нитриде титана. Сравнение ИК-спектров образцов нитрида титана, полученного разложением TiNCl и синтезированного из газовой фазы, указывает на их полную идентичность.

Полученные данные позволяют высказать соображения о причине загрязнения нитрида титана хлором в процессе его получения из газовой фазы. Механизм протекания реакции высокотемпературного аммонолиза может быть представлен следующим образом. Первоначально происходит взаимодействие TiCl_4 с аммиаком с образованием хлорамидопроизводных титана, которые разлагаются до нитридхлорида титана. Последний диспропорционирует на нитрид и тетрахлорид титана, который вновь подвергается аммонолизу. Этот цикл повторяется многократно, в

результате чего на фильтре наряду с нитридом осаждается нитридхлорид титана, вызывая загрязнение продукта хлором.

Выводы. Изучен фазовый состав нитрида титана, полученного путем высокотемпературного аммонолиза четыреххлористого титана. Установлено, что основным источником загрязнения нитрида титана хлором является нитридхлорид титана.

Изучена термическая устойчивость нитридхлорида титана в широком интервале температур. Показано, что выше 600°C нитридхлорид титана разлагается на нитрид и тетрахлорид титана.

Предложен механизм образования нитрида титана в процессе его выделения из газовой фазы.

Л и т е р а т у р а

1. Воробьев Н.И. и др. Исследование некоторых свойств нитрида титана, полученного путем высокотемпературного аммонолиза четыреххлористого титана. -- Рук. деп. в ВИНТИ № 335-77, 1977.
2. Троицкий В.Н. и др. Использование сверхвысокочастотного разряда для получения порошка нитрида титана. - Порошковая металлургия, 1972, № 6, с. 8.
3. Воробьев Н.И. и др. Исследование процесса аммонолиза четыреххлористого титана. - Рук. деп. в ВИНТИ № 2912-77, 1977.
4. Верхоглядова Т.С., Дубовик Т.С., Самсонов Г.В. Азотирование порошков переходных металлов с образованием нитридных фаз. - Порошковая металлургия, 1961, № 4, с. 9.
5. Арбузов М.П., Хаенко В.В., Качковская Э.Т. Исследование реальной структуры мононитрида титана в области его гомогенности. - Порошковая металлургия, 1973, № 6, с. 69.
6. Ивашенцев Я.И. и др. О взаимодействии трехокси индия с хлористым водородом и хлористым аммонием. - ЖНХ, 1969, 14, вып. 1, с. 64.
7. Roberts W. Preparation of metal nitrides. Patent USA, C01 b 23/06. N 3591338, 1971.
8. ASTM. Diffraction data card file, 1959, 7-296.
9. Bradley D.C., Gitlitz M. Metalnitrogen infrared stretching frequencies in dialkylamide - transition metal - compounds. - Nature, 1968, 218, N 5139, p. 353.
10. Dewaux F. Influence de la température et de l'énergie lumineuse sur les spectres d'absorption dans l'infrarouge des composés à caractère métallique. - Bull. Soc., chim. belg., 1970, 79, N 3-4, p. 265.