

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-3-24-31>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В НИТРИДАХ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ, ГАФНИЯ И КОМПОЗИЦИЯХ НА ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА «МЕТАВАК-АК»

© **Нина Васильевна Чапышева***, **Ольга Михайловна Милосердова**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской Академии наук (ИСМАН), Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 8; *e-mail: chapyshevs@mail.ru

*Статья поступила 31 июля 2023 г. Поступила после доработки 1 декабря 2023 г.
Принята к публикации 22 декабря 2023 г.*

Разработаны методики определения азота с использованием газоанализатора «Метавак-АК» в продуктах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — нитридах титана, алюминия, кремния, гафния. Выбраны режимы анализа для каждого типа образцов: время и температура дегазации тигля с плавнем в печи, время и температура продувки экстракционной камеры с образцом, время автоматического сбрасывания пробы из загрузочной камеры в тигель, время и температура продувки камеры после загрузки, время выноса газообразных продуктов восстановительного плавления и регистрации сигнала азота. Составлены программы работы печи для определения азота в TiN, AlN, Si₃N₄ и керамике на основе HfN. Восстановительное плавление образцов проходило в потоке гелия при температуре печи 2700 °С для TiN, AlN, HfN и 2500 °С для Si₃N₄. Для ускорения процесса и полного извлечения азота использовали металлическую ванну: никелевую крупку в случае нитридов титана и гафния и комбинированный плавень Sn/Ni для нитридов алюминия и кремния. Содержание азота в исследованных образцах составило от 0,12 до 39,3 % масс., относительное стандартное отклонение — 0,6 – 3,6 %. Точность результатов, полученных с использованием газоанализатора, подтверждена референтными методами Кьельдаля и Дюма.

Ключевые слова: нитрид алюминия; нитрид титана; нитрид кремния; нитрид гафния; газоанализатор «Метавак-АК»; метод восстановительного плавления; методы Кьельдаля и Дюма; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DETERMINATION OF NITROGEN IN TITANIUM, ALUMINUM, SILICON, HAFNIUM NITRIDES AND COMPOSITIONS ON THEIR BASE USING A METAVAK-AK ANALYZER

© **Nina V. Chapysheva***, **Olga M. Miloserdova**

A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Material Science, 8, Akademika Osip'yana ul., Chernogolovka, 142432, Russia; *e-mail: chapyshevs@mail.ru

Received July 31, 2023. Revised December 1, 2023. Accepted Decembet 22, 2023.

Methods for determining nitrogen in the products of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), i.e., titanium, aluminum, silicon, and hafnium nitrides using a Metavak-AK gas analyzer have been developed. The optimal modes of analysis have been selected: the time and temperature of degassing of the crucible with flux in the furnace, the time and temperature of purging the extraction chamber with the sample, the time of automatic dumping of the sample from the loading chamber into the crucible, the time and temperature of purging the chamber after loading, the time of removal of gaseous products of reduction melting and registration of nitrogen signals. Furnace operating programs were compiled to determine the nitrogen content in TiN, AlN, Si₃N₄, HfN. Reduction melting of the samples took place in a helium flow at a furnace temperature of 2700°C for TiN, AlN, HfN, and 2500°C for Si₃N₄. To speed up the process and complete nitrogen extraction, a metal bath was used: nickel grit in the case of titanium and hafnium nitrides, and combined Sn/Ni flux for aluminum and silicon nitrides. The nitrogen content in the studied samples was determined in the range from 0.12 up to 39.3 %wt., the relative standard deviation was 0.6 – 3.6%. The accuracy of the results obtained on a Metavak-AK gas analyzer is confirmed by the Kjeldahl and Dumas reference methods.

Keywords: aluminum nitride; titanium nitride; silicon nitride; hafnium nitride; gas analyzer “Metavak-AK”; method of reduction melting; Kjeldahl and Dumas methods; self-propagating high-temperature synthesis.

Введение

Неорганические нитриды весьма востребованы при создании наукоемких высокотехнологичных изделий, для получения конструкционных и функциональных материалов, эксплуатируемых в условиях высоких температур и механических нагрузок. Требования к физико-химическим свойствам получаемых нитридов напрямую определяются областью их применения. Свойства же конечного материала, в свою очередь, зависят от чистоты исходных порошков нитридов, а также способа их производства. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) успешно применяют в производстве порошков самых разнообразных нитридов (AlN , TiN , Si_3N_4). Экспериментальные и теоретические исследования горения металлов в азоте в условиях СВС позволили разработать технические условия (ТУ) и внедрить их в опытно-промышленное производство порошков нитридов и композитных материалов на их основе [1 – 6]. Путем механохимического синтеза в ИСМАН также были получены образцы керамики на основе нитрида гафния [7, 8].

Для установления химического состава получаемых материалов и исследования механизма процессов синтеза неорганических нитридов важен химический анализ целевого продукта [9 – 11]. Для аналитического контроля технологических процессов и готовой продукции широко используют газоанализаторы зарубежного производства (LECO, ELTRA, Horiba и др.) [12 – 17]. С недавних пор в научных исследованиях и заводских лабораториях для определения газообразующих примесей в металлах и сплавах успешно используют отечественные анализаторы «Метавак» [18, 19]. Модификация прибора «Метавак-АК» при вариации режимов чувствительности позволяет определять как кислород, так и азот в исследуемых образцах в интервале от $1 \cdot 10^{-4} \%$ до 30 % масс. с относительным среднеквадратическим отклонением не более 4 %.

Цель работы — разработка методики определения азота с помощью газоанализатора «Метавак-АК» в нитридах AlN , TiN , Si_3N_4 и композитных материалах на основе HfN .

Экспериментальная часть

В работе использовали гранулированный порошок олова (Tin metal (granular) accelerator LECO), никелевую крупку (Ni Nibbled nickel Flux LECO), стандартные образцы LECO № 502-072 и № 502-887 с аттестованным содержанием азота 0,526 и 0,229 % масс. соответственно, аттестованные ИСМАН образцы нитрида кремния с содержанием азота 37,7 и 39,3 % масс., аттестованные ИСМАН образцы нитрида титана с содержанием азота 22,0 % масс., 2 %-ный водный раствор бор-

ной кислоты, 0,05 М серную кислоту, 60 %-ный и 0,1 М растворы гидроксида калия, гидроксид лития обезвоженный, смешанный индикатор (смесь 0,2 %-ного спиртового раствора метилового красного и 0,1 %-ного спиртового раствора метиленового синего в соотношении 1:1 по объему).

Для анализа использовали газоанализатор «МЕТАВАК-АК» (НПО «ЭКСАН», г. Ижевск), никелевые капсулы плавильные для анализаторов МЕТАВАК (ЭВАК-297131.010, ООО НПО «ЭКСАН»), тигли графитовые одноразовые (ООО «Полипроф-Л», Москва), стаканчики тефлоновые диаметром 10 мм, высотой 10 мм и муфельную печь.

Содержание азота также определяли методами Кьельдаля и Дюма. Анализатор использует оригинальное программное обеспечение *Meta-vakHNO* под управлением операционной системы Windows XP, которое обеспечивает контроль процесса анализа и легкий доступ к программам работы печи, позволяя оперативно вносить изменения в алгоритм ее работы для выбора соответствующих условий анализа каждого объекта исследования. На мониторе компьютера ход анализа графически отображается, а по его завершении результаты автоматически сохраняются как в отдельном файле, так и в специальной программе статистической обработки. Кроме того, компьютерное управление анализатором позволяет изменять настроечные параметры, сохранять калибровочные коэффициенты и разработанные программы работы печи в памяти компьютера.

Работа газоанализатора основана на методе восстановительного плавления [20] анализируемого образца в графитовом тигле в потоке инертного газа (гелий) в печи импульсного нагрева в диапазоне температур 1800 – 3000 °С. Исследуемый образец, помещенный в никелевую капсулу известной массы, взвешивают на весах, подключенных к управляющему компьютеру, и помещают в загрузочную камеру газоанализатора. При этом масса фиксируется автоматически, однако при необходимости (например, при проведении холостого опыта) она может быть введена вручную. В печь устанавливают графитовый тигель с соответствующим плавнем в зависимости от свойств анализируемого образца. В контакте с графитовым тиглем образец плавится с образованием насыщенного графитом расплава. Углерод в жидкой ванне взаимодействует с кислородом образца с образованием оксидов углерода, азот выделяется из образца в виде N_2 . Газообразные продукты реакции вымываются из печи потоком гелия. Кислород определяют в виде CO_2 методом абсорбционной ИК-спектроскопии, азот — детектором по теплопроводности. Работа газоанализатора протекает в автоматическом режиме соглас-

но заданной программе управления, по окончании анализа исходя из значений сигнала кислорода и/или азота рассчитывается содержание газов с учетом массы пробы.

Определение азота в нитридах титана, гафния и алюминия по Кьельдалю проводили с использованием установки из термостойкого стекла, состоящей из реакционной колбы с делительной воронкой, холодильника для отгонки аммиака и присоединенного парообразователя с зажимом. Суть метода Кьельдаля заключается в переводе азота образца в аммонийную соль, которую затем разлагают щелочью. Выделяющийся при этом аммиак отгоняют с водяным паром, улавливая его раствором борной кислоты. Полученный в результате поглощения аммиака борат аммония титруют серной кислотой.

Азот в нитриде кремния определяли методом Дюма, который основан на разложении навески Si_3N_4 щелочным плавлением в трубчатой печи в токе аргона при 900 °С. Выделяющийся аммиак поглощают титрованным раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты титруют раствором гидроксида калия в присутствии смешанного индикатора.

Обсуждение результатов

Для анализа образцов с использованием газоанализатора «МЕТАВАК-АК» необходимо задать параметры работы печи: время и температуру дегазации тигля с плавнем в печи, время и температуру продувки экстракционной камеры с образцом, время автоматического сбрасывания пробы из загрузочной камеры в тигель, время и температуру продувки камеры после загрузки, время выноса газообразных продуктов восстановительного плавления и регистрации сигналов азота. Время полного разложения пробы зависит от свойств анализируемого образца и может быть весьма значительным. Для ускорения процесса полного извлечения азота из образца, понижения температуры процесса и повышения точности результатов использовали соответствующую металлическую ванну из плавкого металла или смеси металлов — плавня (олово и/или никель), способного растворять как углерод, так и металл в анализируемой пробе. Использование гелия в качестве газа-носителя позволяет определять азот с максимальной чувствительностью вследствие существенного различия в теплопроводностях этих газов.

Путем предварительных испытаний подбирали условия анализа для конкретного типа материала и предполагаемого в нем содержания азота: оптимальную температуру проведения анализа, его продолжительность, а также плавни-катализаторы, необходимые для полного извлечения азота, и массу навески анализируемых образцов.

Для этого с одной и той же пробой проводили ряд последовательных испытаний, ускоряя процесс восстановления повышением температуры и/или времени анализа. Массу навески анализируемых образцов устанавливали в зависимости от выбранной чувствительности прибора и предполагаемого содержания азота таким образом, чтобы образец в условиях анализа разложился полностью, и процесс завершился за определенное (минимальное) время работы печи. Критерием достижения оптимальных условий проведения анализа является максимальная близость к гауссовой кривой зависимости выходного сигнала азота от времени с момента начала до окончания выхода азота после достижения максимума (при максимальном и постоянном содержании азота).

Анализ образцов порошков нитридов начинали с предварительной калибровки прибора с использованием стандартных образцов (СО) с аттестованным содержанием азота: три навески СО анализировали в соответствии с разработанной программой работы печи. Перед началом работы проводили холостой опыт без образца, помещая в тигель никелевую капсулу и Ni-крупку (суммарно 400 мг никеля) для образцов TiN и HfN-содержащей керамики или никелевую капсулу, Ni-крупку и Sn (суммарно 500 мг никеля и 500 мг олова) для AlN, Si_3N_4 . Среднюю массу навески (35 мг) задавали вручную.

Ассортимент стандартных образцов для определения газов весьма ограничен [21 – 24], и для калибровки газоанализатора по азоту мы использовали доступные нам стандартные образцы на основе титана и стали производства LECO, а также порошки Si_3N_4 и TiN, аттестованные ИСМАН. В силу того, что анализируемые образцы и СО различаются диапазоном содержания азота, а также химическим составом, при калибровке в память прибора вносили аттестованное значение содержания азота, которое сравнивали с полученным. Программа MetavakHNO автоматически вычисляет фактор пересчета и вносит поправку в результаты. Вычисленный фактор пересчета (поправочный коэффициент) далее применяется при анализе образцов, его точность контролируют перед каждыми 10 – 12 определениями азота путем анализа СО. Как показано ниже на примере нитрида алюминия (см. табл. 1), этот прием позволяет получать сопоставимые результаты, используя различные стандартные образцы, например, LECO 0,229 % N и ИСМАН Si_3N_4 39,3 % N.

Анализ тугоплавких нитридов титана, гафния и алюминия проводили на основе скорректированной разработанной ранее программы работы печи [19] в автоматическом режиме при отключенном детекторе кислорода (табл. 1). Оптимальная масса навески для нитридов титана,

алюминия, кремния, а также керамики на основе нитрида гафния составила 30 – 40 мг. Время выполнения полного цикла анализа — 190 – 210 с в зависимости от природы образца.

В качестве ванны для тугоплавких нитридов титана и гафния использовали никель при массовом соотношении Ni:образец 10:1¹. Для сплавов, содержащих элементы, образующие прочные нитриды и возгоны (AlN, Si₃N₄), применяли смешанный плавень олово + никель (500 мг Sn и 500 мг Ni с учетом массы Ni-капсулы, в которую помещали навеску образца)². Использование никелевых капсул практически исключает механические потери при выгрузке порошкообразных образцов из загрузочной камеры и, как следствие, повышает точность и сходимости результатов. Выбор материала капсулы в первую очередь определялся тем, что никель входит в состав металлической ванны, а также доступностью продукта. Использование олова в качестве одного из компонентов ванны для нитрида кремния обусловлено специфическими физико-химическими свойствами Si₃N₄, который, как известно, существует в виде α- и β-полиморфных модификаций. При температуре выше 1400 °С α-Si₃N₄ переходит в β-Si₃N₄, а выше 1600 °С интенсивно возгоняется с разложением. Это приводит к «разбрызгиванию» образца при восстановительном плавлении в графитовом тигле и значительным

потерям при анализе. Использование олова как одного из компонентов металлической ванны уменьшает скорость испарения анализируемого образца, пассивирует образующиеся возгоны и тем самым повышает точность результатов анализа [6]. Анализ нитрида кремния с учетом физико-химических свойств образца проводили при температуре 2500 °С в соответствии с программой работы печи (табл. 2).

Результаты определения азота в стандартных образцах LECO, образцах нитрида титана с аттестованным содержанием азота 22,0 %, нитрида кремния с аттестованным содержанием азота 37,7 % и 39,3 % с использованием газоанализатора «Метавак-АК» представлены в табл. 3.

Для определения больших содержаний азота (до нескольких десятков % масс.) традиционно используют как метод Кьельдаля, так и метод Дюма [9, 25, 26]. Методы являются универсальными, а полученные результаты характеризуются точностью и хорошей воспроизводимостью, вследствие чего классические методы Кьельдаля и Дюма являются референтными.

Азот в нитридах гафния и титана определяли методом Кьельдаля по описанной ранее методике³: нитрид разлагали концентрированной серной кислотой в присутствии сульфата калия (метод «мокрого» плавления), образующуюся аммонийную соль обрабатывали концентрированной щелочью, выделяющийся аммиак отгоняли с водяным паром в колбу-приемник с раство-

¹ ГОСТ 27417–98 (ИСО 4491-4-89). Порошки металлические. Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2001. — 13 с.

² ГОСТ 17745–90. Стали и сплавы. Методы определения газов. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1990. — 12 с.

³ МХА 348–2017. Методики химического анализа. Нитрид циркония СВС. — Черноголовка: ИСМАН, 2017. — 10 с.

Таблица 1. Программа работы печи газоанализатора для анализа порошков TiN, AlN и керамики на основе HfN

Table 1. Operating program of the gas analyzer furnace for analysis of TiN, AlN powders and HfN-based ceramics

Время, с	Период времени, Δ, с	Температура печи, °С	Процесс
0 – 5	5	0*	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
5 – 30	25	2200	Отжиг и дегазация тигля с плавнем в режиме продувки газовой системы при температуре 2200 – 1500 °С; дополнительная очистка плавня от следов кислорода и азота
30 – 45	10	1000	
45 – 60	15	1500	
60 – 65	5	1500	Включение команды «Анализ» на 60-й секунде: открытие магнитного клапана, подключение тракта газовой системы печи, промывка гелием печи и ячейки детектора без фиксации показаний
65 – 70	5	2700	Выход на температурный режим проведения анализа; продувка газовой системы гелием и сброс газообразных продуктов в атмосферу
70 – 87	17	2700	Включение команды «Загрузка», автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем, продувка камеры после загрузки
87 – 190	103	2700	Включение команды «Измерение» (азота). Восстановительное плавление пробы. Вынос продуктов, регистрация сигнала выделившегося азота
190 – 210	20	0*	Отключение нагрева печи, автоматическое завершение анализа при достижении кривой выходного сигнала азота нулевой отметки

* Комнатная температура в день работы прибора, условный ноль.

ром борной кислоты; полученный борат аммония титровали раствором серной кислоты.

Навеску нитрида титана или гафния массой 0,1 – 0,2 г растворяли при нагревании в 10 – 15 мл концентрированной серной кислоты с добавлением 5 – 7 г сухого сульфата калия в конической колбе вместимостью 100 мл. После полного растворения навески раствор разбавляли водой и количественно переносили в реакционную колбу. Добавляли 80 мл 60 %-ного раствора гидроксида калия и соединяли реакционную колбу с парообразователем, в котором нагревали до ки-

пения дистиллированную воду. Устройство колбы обеспечивает интенсивное перемешивание реакционной массы. Выделяющийся аммиак отгоняли с водяным паром в колбу-приемник, куда заранее помещали 25 мл 2 %-ного раствора борной кислоты и несколько капель смешанного индикатора. Дистилляцию проводили в течение 45 – 50 мин, прекращение отгонки аммиака контролировали по универсальной индикаторной бумаге. Раствор образующегося бората аммония титровали 0,05 М раствором серной кислоты до

Таблица 2. Программа работы печи газоанализатора «Метавак-АК» для определения азота в порошках Si_3N_4

Table 2. Operating program of the furnace of a “Metavak-AK” gas analyzer for the determination of nitrogen in Si_3N_4 powders

Время, с	Период времени, Δ, с	Температура печи, °С	Процесс
0 – 5	5	0*	Автоматическая продувка гелием всех коммуникаций прибора
5 – 20	15	2200	Отжиг и дегазация тигля с плавнем
20 – 50	30	1500	Продувка газовой системы и сброс газообразных продуктов в атмосферу воздуха; включение команды «Анализ» на 35-й секунде, открытие магнитного клапана, подключение тракта газовой системы печи, промывка гелием печи и ячейки детектора без фиксации показаний
50 – 90	40	2500	Выход на температурный режим проведения анализа
90 – 95	5	2500	Включение команды «Загрузка»; автоматический сброс пробы из загрузочного устройства в тигель с расплавленным плавнем
95 – 180	85	2500	Включение команды «Измерение», восстановительное плавление образца, фиксация выделившегося азота детектором по теплопроводности
180 – 185	5	0*	Отключение нагрева печи, автоматическое завершение анализа при достижении кривой выходного сигнала азота нулевой отметки

* Комнатная температура в день работы прибора, условный ноль.

Таблица 3. Результаты определения азота в стандартных образцах с использованием газоанализатора «Метавак-АК»

Table 3. Results of nitrogen determination in standard reference materials using a “Metavak-AK” gas analyzer

СО, аттестованное содержание азота, % масс.	Найденное содержание азота, % масс.				Абс. СКО, %	Отн. СКО, %
LECO, 0,229	0,2303	0,2277	0,2294	0,2286	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,6
	0,2261	0,2319	0,2279	0,2301		
$x_{n=8} = 0,229$						
LECO, 0,526	0,5283	0,5238	0,5278	0,5236	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,8
	0,5265	0,5206	0,5265	0,5261		
	0,5261	0,5314	0,5365	0,5152		
	0,5180	0,5341				
$x_{n=14} = 0,526$						
ИСМАН TiN, 22,0	21,7132	23,0827	21,2280		$7,1 \cdot 10^{-1}$	3,2
$x_{n=3} = 22,01$						
ИСМАН Si_3N_4 , 37,7	37,31	37,64	38,62	37,32	$4,5 \cdot 10^{-1}$	1,2
$x_{n=4} = 37,72$						
ИСМАН Si_3N_4 , 39,3	39,2280	39,3802	39,3860	39,3226	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,3
	39,2812	38,9585				
$x_{n=6} = 39,26$						

изменения окраски индикатора от зеленой к сиреневой.

Методика определения азота по Кьельдалю в нитриде алюминия⁴ отличается от описанной выше лишь тем, что анализ проводят без предварительной подготовки пробы, а также массой навески анализируемого образца (0,05 – 0,08 г), которую осторожно опускают в реакционную колбу в тefлоновом стаканчике.

Массовую долю азота в нитридах титана, гафния и алюминия (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 0,0014 \cdot 100/m,$$

где $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — объем 0,05 М раствора серной кислоты, израсходованный на титрование, мл; 0,0014 — титр 0,1 М серной кислоты по азоту, г/мл; m — масса навески образца, г.

Азот в нитриде кремния определяли методом Дюма⁵. В коническую колбу-приемник вместимостью 500 мл помещали 25 мл 0,05 М раствора серной кислоты (точно отмеренный объем), 300 мл дистиллированной воды и несколько капель смешанного индикатора. В раствор погружали барботер, присоединенный к кварцевой трубке, помещенной в трубчатую печь. Печь нагревали до температуры 500 °С и продували током аргона в течение 10 мин. Навеску нитрида кремния массой 0,05 г помещали в фарфоровую лодочку, на дно которой предварительно насыпали 1 г обезвоженного прокаливанием при 150 °С гидроксида лития, тщательно перемешивали тонкой иглой и сверху насыпали еще 1 г обезвоженного гидроксида лития. Лодочку помещали в трубчатую печь, быстро закрывали кварцевую трубку пробкой и повышали температуру печи до 900 °С. Лодочку выдерживали при этой температуре 40 мин. За 5 мин до окончания процесса щелочного плавления скорость потока аргона увеличивали. По окончании процесса барботер отсоединяли от кварцевой трубки и промывали дистиллированной водой над колбой-приемником. Раствор в колбе титровали 0,1 М раствором гидроксида калия до перехода окраски из краснофиолетовой в зеленую.

Массовую долю азота (X) в нитриде кремния (в процентах) определяли по формуле:

$$X = (25 - V_{\text{KOH}}) \cdot 0,0014 \cdot 100/m,$$

где 25 — объем 0,05 М серной кислоты, помещенный в колбу-приемник, мл; V_{KOH} — объем 0,1 М

гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл; 0,0014 — титр 0,05 М серной кислоты по азоту, г/мл; m — масса навески образца, г.

Диапазон содержания азота, определенного методами Кьельдаля и Дюма в исследованных нитридах, составляет 29,0 – 34,0 % масс. для нитрида алюминия, 17,0 – 22,0 % масс. для нитрида титана, 0,30 – 5,10 % масс. для HfN-содержащей керамики и 35,0 – 40,0 % масс. для нитрида кремния. Погрешность результатов анализа составляет $\pm 0,5$ % ($P = 0,95$), относительное стандартное отклонение $S_r = 0,01$.

Результаты определения азота в исследованных нитридах различными методами представлены в табл. 4.

Видно, что малое содержание азота в образцах хорошо определяется с использованием газоанализатора, в то время как классический метод Кьельдаля для этой цели не годится. Для образцов, содержащих 0,30 – 39,3 % масс. азота, наблюдается хорошая сходимость результатов, полученных с использованием газоанализатора и классическими методами «мокрой» химии.

Заключение

Образцы TiN, AlN, Si₃N₄, HfN-содержащей керамики проанализированы на содержание азота с использованием газоанализатора «Метавак-АК». Точность полученных результатов в диапазоне 0,30 – 39,3 % масс. подтверждена референтными методами Кьельдаля и Дюма, т.е. использование газоанализатора успешно заменяет трудоемкие классические методы «мокрой» химии. При этом удается избежать присущих им существенных недостатков, таких как длительность анализа, громоздкое оборудование, использование агрессивных реагентов и возможные потери в процессе проведения анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. РФ RU № 2137708 С1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Закоржевский В. В. и др. Способ получения нитрида кремния с повышенным содержанием α -фазы. 1999.
2. Zakorzhetskii V. V., Borovinskaya I. P. Some regularities of α -Si₃N₄ synthesis in a commercial SHS reactor / Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2000. Vol. 9. N 2. P. 171 – 192.
3. Закоржевский В. В., Боровинская И. П., Сачкова Н. В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения / Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1131 – 1140. DOI: 10.1023/A:1020966500032
4. Амосов А. П., Бичуров Г. В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. — М.: Машиностроение-1, 2007. — 374 с.
5. Пат. РФ RU № 2531179 С1. Боровинская И. П., Закоржевский В. В. Способ получения нитрида алюминия в режиме горения. 2014.
6. Закоржевский В. В. Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе: дисс. ... докт. техн. наук. — Черноголовка: ИСМАН, 2022. — 300 с.

⁴ МХА 322–2004. Методики химического анализа. Нитрид алюминия СВС для электроники. — Черноголовка: ИСМАН, 2004. — 20 с.

⁵ ТУ 1798-340-048605009–2013. Ультрадисперсионные композиционные порошки на основе нитрида кремния (а) СВС. — Черноголовка: ИСМАН, 2013. — 18 с.

Таблица 4. Результаты определения азота в TiN, AlN, Si₃N₄ и керамике на основе HfN с использованием газоанализатора «Метавак-АК» и методами Кьельдаля и Дюма ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of the comparative determination of nitrogen in TiN, AlN, Si₃N₄, and HfN-based ceramics using a “Meta-vak-AK” gas analyzer and Kjeldahl and Dumas methods ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	Образец/Плавень/СО	Содержание азота, % масс.		
		Шифр	«Метавак-АК»	Метод Кьельдаля (№ 1 – 3), метод Дюма (№ 4)
1.	TiN/Ni/LECO 0,229 % N	СТ 1	20,48	20,60
		СТ 2	19,91	19,83
		СТ 3	21,81	21,68
		СТ 4	21,72	21,58
		СТ 5	21,07	21,05
		СТ 6	21,38	21,43
2.	HfN/Ni/LECO 0,526 % N	РГ 1	0,12	Не опр.
		РГ 2	0,25	Не опр.
		РГ 3	0,33	0,40
		РГ 4	0,91	0,90
		РГ 5	1,21	1,15
		РГ 6	3,73	3,62
		РГ 7	5,11	4,97
3.	AlN/Sn + Ni/LECO 0,229 % N	ЗА 1	33,16	33,14
		ЗА 2	33,52	33,47
	AlN/Sn + Ni/ИСМАН Si ₃ N ₄ , 39,3 % N	ЗА 3	32,24	32,31
		ЗА 4	33,49	33,40
		ЗА 5	29,51	28,43
		ЗА 6	33,21	33,20
4.	Si ₃ N ₄ /Sn + Ni/ИСМАН Si ₃ N ₄ , 37,7 % N	ЗН 1	38,22	38,13
		ЗН 2	38,42	38,51
		ЗН 3	38,38	38,54
		ЗН 4	37,24	37,32
		ЗН 5	37,71	37,67
		ЗН 6	38,07	38,21
		ЗН 7	37,93	38,05
		ЗН 8	38,75	38,64

- Nepapushev A. A., Buinevich V. S., Gallington L. C., et al.** Kinetics and mechanism of mechanochemical synthesis of hafnium nitride ceramics in a planetary ball mill / *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 24818 – 24826. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.224
- Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Scheck Y. B., Trusov G. V.** Combined use of SHS and SPS: important mechanistic details / *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2021. Vol. 30. N 1. P. 22 – 29. DOI: 10.3103/S1061386221010106
- Tessier F.** Determining the Nitrogen Content in (Oxy)Nitride Materials / *Materials*. 2018. Vol. 11. N 8. P. 1331 – 1341. DOI: 10.3390/ma11081331
- ASTM E 1409-13. Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion. 2021. DOI: 10.1520/E1409-13
- ASTM C1494-13. Standard Test Methods for Determination of Mass Fraction of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Silicon Nitride Powder. 2018. DOI: 10.1520/C1494-13
- Григорович К. В.** Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 1. С. 23 – 34.
- Салавилль А.** Прогресс в элементном анализе углерода, серы, кислорода, азота и водорода / *Аналитика и контроль*. 2007. Т. 11. № 1. С. 67 – 71.
- Самопляс В. Н., Гаврилюков Н. Н., Мандрыгин В. В.** Об опыте эксплуатации анализаторов TN-114 и TN-314 содержания азота фирмы LECO на ОАО «ЗСМК» / *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6. № 2. С. 171 – 176.
- Алексеев А. В., Пахомкина Т. Н., Лапшина Ю. В.** Определение серы, углерода, азота и кислорода в сплавах на основе меди / *Труды ВИАМ*. 2021. № 11. С. 112 – 119. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-112-119
- Бабушкин П. Л.** Газоанализаторы фирмы ELTRA / *Аналитика и контроль*. 2003. Т. 7. № 2. С. 142 – 143.
- Salaville A., Marciano J., Sakakura S., et al.** Oxygen and nitrogen determination in aluminum nitride / *Horiba Scientific. Technical Note 36*. https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Application/Materials/Nonferrous_Metals/Oxygen_and_Nitrogen_determination_in_Aluminium_Nitride.pdf (дата обращения 25 ноября 2023 г.).
- Спицын П. К., Рылов А. Н., Михеева О. В.** Контроль кислорода и азота на анализаторах «Метавак-АК» и «Метавак-К». *Аналитика и контроль*. 2003. Т. 7. № 1. С. 83 – 88.

19. **Чапшшева Н. В.** Аналитический контроль малых содержания кислорода в порошках нитрида алюминия с использованием анализатора «Метавак-АК» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 6. С. 25 – 30. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-25-30
20. **Вассерман А. М., Кунин Л. Л., Суrowой Ю. Н.** Определение газов в металлах. Метод восстановительного плавления в атмосфере газа-носителя. — М.: Наука, 1976. — 344 с.
21. **Ахметова Е. А., Степановских В. В., Эндеберя Т. С. и др.** Выпуск стандартных образцов материалов на основе титана и меди / Тезисы докл. V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Часть «Ru». Екатеринбург, 13 – 16 сентября, 2022. С. 21 – 22.
22. **Эндеберя Т. С., Ахметова Е. А., Щукина М. Ю., Бодров В. В.** Разработка стандартных образцов материалов на основе титана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 2. Ч. II. С. 70 – 76. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-70-76
23. **Бальчугов А. А., Шубина С. Б., Трофимова М. Е., Крылова Т. А.** Разработка системы стандартных образцов для определения газов в металлах / Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 1. С. 30 – 37.
24. **Шубина С. Б., Трофимова М. Е., Крылова Т. А.** О градуировке приборов для определения газов в металлах методом восстановительного плавления / Стандартные образцы. 2008. № 4. С. 23 – 27.
25. **Зауэр Е. А., Ершов А. Б.** Современные анализаторы для определения азота методом Кьельдаля / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 2. С. 168 – 192. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.002
26. **Муравьева О. В., Хусайнова Т. Н., Шиганова Л. А.** Методы определения содержания азота в нитридах, полученных методом СВС — Az / Материалы конференции «Поколение будущего: взгляд молодых ученых». Курск, 14 – 20 ноября, 2012. Т. 3. С. 107 – 111.
10. ASTM E 1409-13. Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion. 2021. DOI: 10.1520/E1409-13
11. ASTM C1494-13. Standard Test Methods for Determination of Mass Fraction of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Silicon Nitride Powder. 2018. DOI: 10.1520/C1494-13
12. **Grigorovich K. V.** New possibilities of modern methods for determining gas-forming impurities in metals / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2007. Vol. 73. N 1. P 23 – 34 [in Russian].
13. **Salaville A.** Progress in the element analysis of carbon, sulfur, oxygen, nitrogen and hydrogen / Analit. Kontrol'. 2007. Vol. 11. N 1. P 67 – 71 [in Russian].
14. **Samoplyas V. N., Gavrilyukov N. N., Mandrygin V. V.** On the experience of the operation of LECO TN-114 and TN-314 nitrogen content analyzers / Analit. Kontrol'. 2002. Vol. 6. N 2. P 171 – 176 [in Russian].
15. **Alekseev A. V., Pahomkina T. N., Lapshina Yu. V.** Determination of sulfur, carbon, nitrogen and oxygen in copper based alloys / Tr. VIAM. 2021. N 11. P 112 – 119 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-112-119
16. **Babushkin P. L.** Gas-analyzer by ELTRA / Analit. Kontrol'. 2003. Vol. 7. N 2. P 142 – 143 [in Russian].
17. **Salaville A., Marciano J., Sakakura S., et al.** Oxygen and nitrogen determination in aluminum nitride / Horiba Scientific. Technical Note 36. https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Application/Materials/Nonferrous_Metals/Oxygen_and_Nitrogen_determination_in_Aluminium_Nitride.pdf (accessed November 25, 2023).
18. **Spitsyn P. K., Rylov A. N., Mikheeva O. V.** Determination of oxygen and nitrogen with “Metevak-AK” and “Metevak-K” analyzers / Analit. Kontrol'. 2003. Vol. 7. N 1. P 83 – 88 [in Russian].
19. **Chapysheva N. V.** Analytical control for the content of small amounts of oxygen in aluminum nitride powders using a “Metavak-AK” analyzer / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 6. P. 25 – 30 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-25-30
20. **Wasserman A. M., Kunin L. L., Surowoy Yu. N.** Determination of gases in metals. Reductive melting method in a carrier gas atmosphere. — Moscow: Nauka, 1976. — 344 p. [in Russian].
21. **Akhmetova E. A., Stepanovskikh V. V., Endeberya T. S., et al.** Issue of standard samples of materials based on titanium and copper / Proc. of the 5th Int. Scientific Conference “Reference Materials in Measurements and Technologies”. Part «Ru». Yekaterinburg, September 13 – 16, 2022. P. 21 – 22 [in Russian].
22. **Endeberya T. S., Akhmetova E. A., Schukina M. Yu., Bobrov V. V.** Development of titanium-based certified reference materials / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 2. Part II. P. 70 – 76 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-70-76
23. **Balchugov A. A., Shubina S. B., Trofimova M. E., Krylova T. A.** Elaboration of certified reference materials system for gas-content determination of metals / Analit. Kontrol'. 2004. Vol. 8. N 1. P. 30 – 37 [in Russian].
24. **Shubina S. B., Trofimova M. E., Krylova T. A.** On the calibration of instruments for the determination of gases in metals by the method of reduction melting / Standartnye Obrabztsy. 2008. N 4. P. 23 – 27 [in Russian].
25. **Zauer E. A., Ershov A. B.** Modern analyzers for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 2. P. 168 – 192 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.002
26. **Muravyova O. V., Khusainova T. N., Shiganova L. A.** Methods for determining the nitrogen content in nitrides obtained by the SHS-Az method / Proc. of the Int. Youth Scientific Conference “Generation of the Future: The View of Young Scientists”. Kursk, November 14 - 20, 2012. Vol. 3. P. 107 – 111 [in Russian].

REFERENCES