

УДК 661; 661.68; 666.76; 546

**ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА
В РЕЖИМЕ СВС ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА****С.М.Фоменко, Е.Е.Дильмухамбетов, З.А.Мансуров, Ж.Коркембай, А.Н.Алипбаев**Институт проблем горения, 050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172, exotherm@yandex.ru**Аннотация**

В работе приведены результаты исследований особенностей образования нитридсодержащих композитов в прессованных образцах в системе $Al - TiO_2 - C - Si$ в реакторе высокого давления при различных давлениях азота. Установлено, что влияние давления азота проявляется в незначительном уменьшении температуры горения и в возрастании прочности синтезируемого композита. Основными продуктами СВС являются тугоплавкие соединения – нитриды, карбиды и оксиды металлов.

Ключевые слова: нитрид, композит, титан, оксид, синтез, азот

Введение

В последнее время ведется активная работа по синтезу новых керамических композиционных материалов с высокой, постоянной микротвердостью, которые состоят из двух и более тугоплавких соединений [1].

Эти материалы представляют особый интерес, поскольку обладают ценными свойствами в отношении механической и химической стойкости при высоких температурах. На основе принципов золь-гель- и СВС-технологий ранее разработаны неорганические углеродсодержащие композиты, которые показали уникальные свойства при использовании их в качестве футеровочного материала в индукционных печах [2, 3]. С научной точки зрения представляет интерес возможность синтеза в одну стадию (прямой синтез) многокомпонентных керамических материалов, состоящих как из однофазных соединений (например, карбонитридов, сложных карбидов и нитридов и др.), так и гетерогенных систем на основе нитридов, боридов, карбидов, оксидов металлов и неметаллов [1].

Актуальной задачей получения высокотемпературной нитридной керамики при высоких давлениях реагирующего азота входит не только синтез соединений, но также и формирование структуры материала, его геометрической формы.

Важным приемом формирования структуры и геометрической формы нитридной СВС-керамики является использование объемного эффекта реакции, т.е. увеличение массы вещества за счет реакционного захвата азота [4, 5]. Спекание исходных компонентов и продуктов

реакции сильно затрудняет фильтрацию газообразного азота в зону горения, что приводит к отличию фазового состава на поверхности и в центре прессованных образцов. В настоящей работе приведены результаты исследований некоторых особенностей образования нитридсодержащих композитов в прессованных образцах в системе $Al - TiO_2 - C - Si$ при различных давлениях азота.

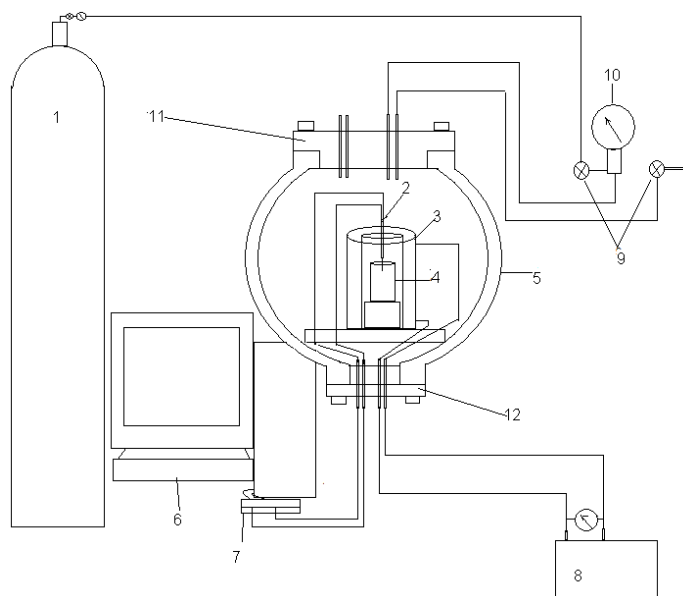
Методика эксперимента

СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема на исследовательской установке, представленной на рисунке 1. Корпус реактора емкостью 45 литров снабжен верхней и нижней крышкой.

Для термопарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Методом прямых измерений сигнал от термопар, установленных внутри реактора, передавался через токоподводные штуцера нижней крышки по экранированным проводам на крейтовую систему LTR-U-1.

Продукты горения подвергали рентгенофазовому анализу с помощью дифрактометра «ДРОН-3М». Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качествен-

ный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL».



1 – баллон с азотом, 2 – термопара, 3 – трубчатая нагревательная печь, 4 – образец, 5 – корпус реактора, 6 – компьютер, 7 – системы сбора данных LTR-U-1, 8 – трансформатор, 9 – впускной и выпускной вентили, 10 – манометр, 11 – верхняя крышка реактора, 12 – нижняя крышка реактора

Рис. 1 – СВС-реактор высокого давления

Результаты и обсуждение

Необходимым условием прохождения СВ-синтеза системы является предварительный нагрев до температуры 950 – 1000 °С, при которой происходило самовоспламенение образцов. Этот процесс осуществлялся непосредственно в реакторе высокого давления. Давление азота изменялось от 0 до 30 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 1. Образцы, содержащие 35 % и более алю-миния, после синтеза не сохраняли форму в результате подплавлений и их теплофизические характеристики не определялись.

Таблица 1 – Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, % масс.			
Al	20	25	30	35
TiO ₂	65	60	55	50
C	10	10	10	10
Si	5	5	5	5

Для всех составов температура горения имеет тенденцию к заметному снижению с увеличением давления азота (рисунок 2), что свидетельствует об интенсификации эндотермических реакций в процессе СВС.

Следует отметить, что все продукты являются туго-плавкими и не имеют склонности к газообразованию в этом температурном интервале.

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов (рисунок 3) показало не только морфологическое отличие структуры композита от поверхности к центру, но и различие в фазовом и химическом составе продуктов синтеза. Фильтрация азота вглубь образца сильно зависит от давления азота в реакторе.

Как показал энергодисперсионный спектральный анализ, более светлые кристаллы, близкие к поверхности соответствуют оксидам и нитридам металлов, при этом ближе к центральной области образца содержание нитридов увеличивается.

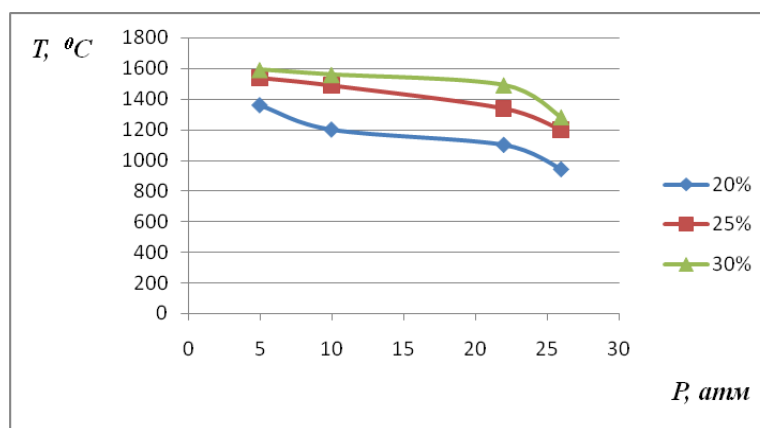
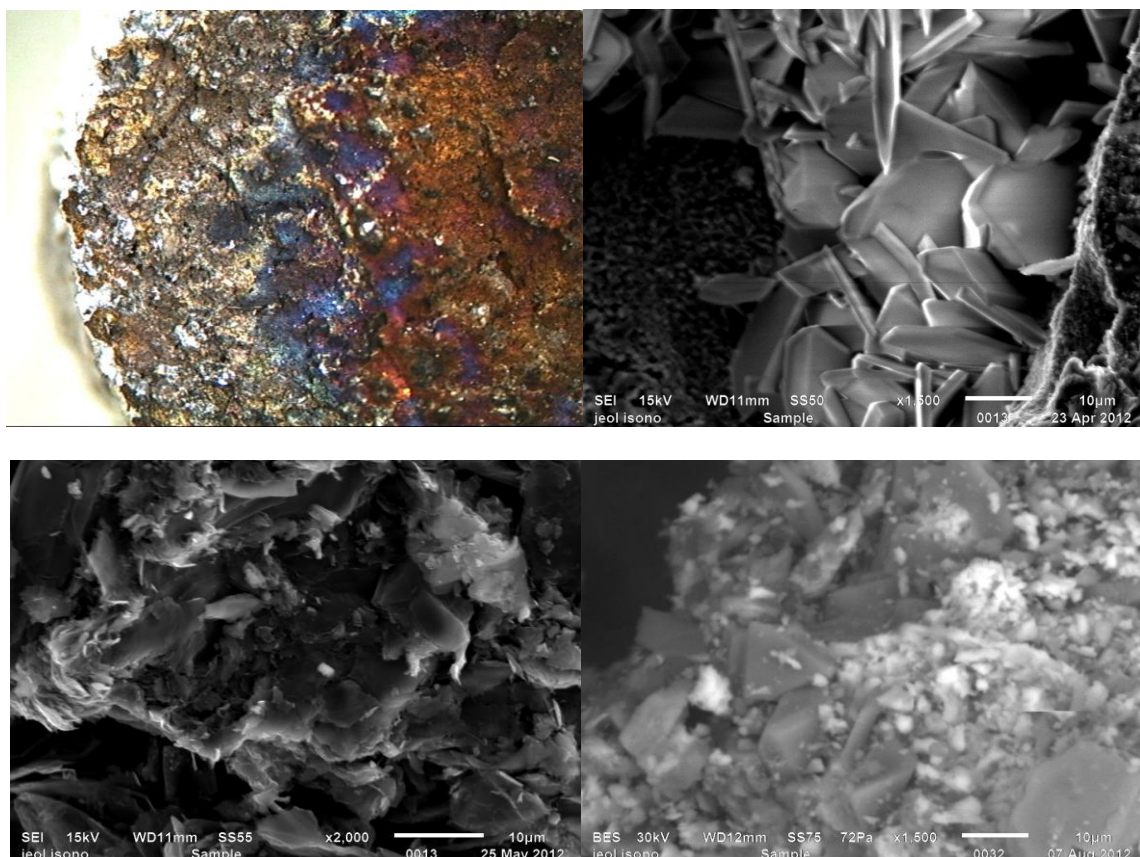
Рис. 2 – Зависимость температуры горения от давления азота в системе Al – TiO₂ – C – N₂

Рис.3 – Микрофотографии внешнего вида скола образца и его структура

Микроструктура поверхностного слоя представлена в виде игольчатых и пластинчатых кристаллов сложных карбонитридов, которые рассредоточены по всему объему композита.

Согласно результатам РФА в усредненном порошковом композите содержатся в основном, тугоплавкие соединения с высокими значениями микротвердости и температур плавления.

В таблице 2 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС при различных давлениях азота в разных областях цилиндрических образцов композита. Из таблицы видно, что с увеличением давления азота возрастает содержание нитрида титана, при этом центральные области более обогащены нитридом, чем поверхностные. Эти результаты проявляются и в характере изменения пределов прочности на сжатие, полученных композитов.

Таблица 2 – Продукты СВС при различных давлениях азота

Соединение	Давление 5 атм		Давление 20 атм		Давление 25 атм	
	Поверхностная область, % масс.	Центральная область, % масс.	Поверхностная область, % масс.	Центральная область, % масс.	Поверхностная область, % масс.	Центральная область, % масс.
Оксид алюминия (корунд)	66,3	29,9	69,4	55,2	64,4	40,5
γ-оксид алюминия	4,5	31,1	–	–	–	–
Нитрид титана	13,9	30,1	22,0	41,5	23,8	46,3
Карбид кремния	1,7	7,1	–	–	–	5,8
Оксид титана	1,5	–	–	–	1,8	–
Силициды титана	6,4	1,1	8,6	3,3	7,5	2,3
Оксид кремния	–	0,5	–	–	1,0	–

Определение пределов прочности на сжатие (рисунок 4) показало, что внешнее давление азота, и соответственно глубина его

проникновения в образец значительно влияет на механическую прочность синтезируемого материала, увеличивая ее в 2-2,5 раза.

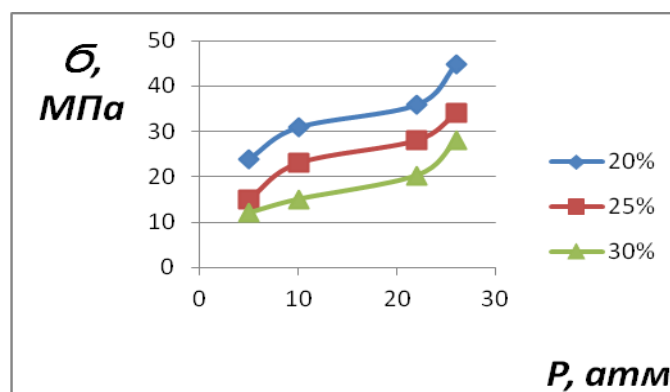


Рис. 4 – Зависимость прочности образцов от давления азота

Были выполнены измерения удельного электрического сопротивления образцов синтезированных композитов, которые представлены на рисунке 5. Как видно из рисунка, увеличение давления азота приводит к увеличе-

нию содержания электропроводящих фаз в продуктах СВС, что проявляется в уменьшении электрического сопротивления.

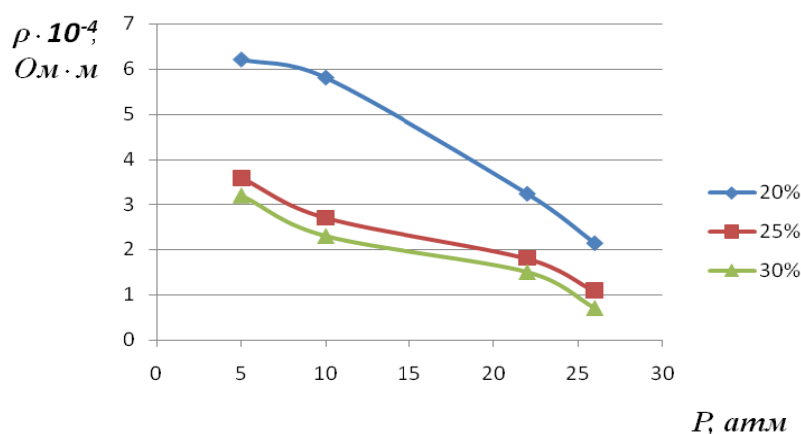


Рис. 5 – Зависимость электропроводности образцов от давления азота

Таковыми электропроводящими соединениями являются нитриды и силициды титана, содержание которых возрастает с увеличением давления азота (таблица 2). Таким образом, электропроводимость нитридных композитов, полученных методом СВС в азотной атмосфере, является регулируемой функциональной характеристикой, практически значимой для изготовления электронагревательных элементов.

Заключение

Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентной системе $Al - TiO_2 - C - Si$ в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридсодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

Литература

1. Боровинская И.П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа. В сборнике Самораспространяющийся высо-

котемпературный синтез: теория и практика, 2001, Черноголовка. -С.236-251.

2. Mansurov Z.A., Dilmukhambetov E.E., Ismailov M.B., Fomenko S.M. and Vongai I.M. New Refractory Materials on the SHS Technology // La Chimica e l'Industria. – 2001. - V. 83. - P.1 – 6.

3. Dilmukhambetov E.E., Mansurov Z.A., Fomenko S.M. Synthesis of SHS- and Sol-Gel Based Carbonaceous Refractory Materials. X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis, - Tsakhkadzor, Armenia, 2009. P.370-371.

4. Блинов М.Ю. Закономерности получения керамических материалов и изделий при горении соединений кремния в азоте. Дисс. канд. Техн. Наук, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1992.

5. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте. // ФГВ. -1990.- № 1. - С.45-52.

Дата поступления 15 апреля 2012 г.

TITANIUM OXIDE BASED PRODUCTION OF NITRIDE-CONTAINING COMPOSITES USING SHS-REGIME AT HIGH NITROGEN PRESSURE VALUES

S.M.Fomenko, E.E.Dilmukhambetov, Z.A.Mansurov, Zh.Korkembai, A.N.Alipbaev

Combustion Problems Institute, 172 Bogenbai Batyr Str., Almaty, 050012, Kazakhstan exotherm@yandex.ru

Abstract

The present paper contains study results of the features of the nitride containing composites formed in the pressed $Al - TiO_2 - C - Si$ system samples inside a high pressure reactor with various nitrogen pressure values. It has been found that the nitrogen pressure effect is manifested as insignificant reduction of the combustion temperature and increased durability of a synthesized composite. The basic SHS products are refractory compounds such as nitrides, carbides and metals oxides.

АЗОТ ГАЗЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМЫНДА ӨЖС РЕЖИМІМЕН ТИТАН ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕ НИТРИДҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІ АЛУ

С.М.Фоменко, Е.Е.Дильмухамбетов, З.А.Мансуров, Ж.Көркембай, А.Н.Әліпбаев

Жану мәселлер институты, 050012, қ. Алматы, к. Бөгенбай батыр, 172, exotherm@yandex.ru

Аннотация

Бұл жұмыста $Al - TiO_2 - C - Si$ жүйесімен престелген үлгілерді жоғары қысымды реакторда азоттың әртүрлі қысымымен нитридқұрамды композиттердің түзілуін зерттеу нәтижесімен ерекшелінеді. Сондықтан азот қысымының әсері жану температураның төмендеуімен, синтезделген композиттердің беректілігі арттады. Негізгі ӨЖС өнімінің құрамы- нитридтер, корбиттер, метал тотықтары.