

УДК 536.46

## ОСОБЕННОСТИ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ХРОМА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

З. А. Мансуров<sup>1</sup>, С. М. Фоменко<sup>1</sup>, А. Н. Алипбаев<sup>2</sup>, Р. Г. Абдулкаримова<sup>2</sup>,  
В. Е. Зарко<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, 050012 Алматы, Казахстан, exotherm@yandex.kz

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск

<sup>4</sup>НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, 634050 Томск

Исследованы процессы алюмотермического восстановления некоторых оксидных систем в режиме твердофазного горения в среде азота в установке высокого давления с целью получения нитридсодержащих композитов. Определены свойства продуктов синтеза, полученных при различных давлениях азота.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), высокое давление, оксидные системы, нитриды, композиты.

DOI 10.15372/FGV20160208

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективными для практического применения материалами являются нитридсодержащие керамические порошки, получаемые при сжигании смесей нанопорошков металлов в воздухе. В определенных условиях при горении нанопорошков алюминия в воздухе в конечных продуктах стабилизируется фаза нитрида алюминия (более 80 % масс.) [1]. При горении промышленных порошков алюминия, титана, циркония, лантана и других металлов также образуются соответствующие нитриды [2]. Новыми композиционными материалами являются различные соединения тугоплавких металлов с азотом, кремнием, углеродом, многие из которых успешно используются в электронике, современном машиностроении, металлургии, химической промышленности, электротехнике и других отраслях [3]. Тугоплавкие со-

единения являются основными компонентами при производстве керамики — одной из приоритетных областей современного материаловедения [4], без которой немислимо развитие многих отраслей промышленности, в первую очередь машиностроения и электроники. Высокие физико-механические свойства этих соединений обусловили интерес к разработке новых методов получения керамических материалов.

Особый интерес представляют нитриды — соединения тугоплавких металлов с азотом, среди которых многие обладают высокой огнеупорностью, уникальными диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, высокой химической стойкостью [5]. Актуальными задачами при получении высокотемпературной нитридной керамики при высоком давлении реагирующего азота являются не только способы синтеза соединений, но и формирование структуры материала, его геометрической формы [6]. В настоящее время исследователи используют различные способы получения нитридсодержащей керамики. В данной работе детально рассмотрен один из них. Ранее нами были изучены некоторые закономерности горения оксидных систем в условиях высокого давления азота [7]. Полученные композиты обладали недостаточной прочностью и плотностью. Для улучшения прочностных характеристик в исследуемых системах предложено ис-

---

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (договор № 93 от 12.02.2015), а также Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034).

© Мансуров З. А., Фоменко С. М., Алипбаев А. Н.,  
Абдулкаримова Р. Г., Зарко В. Е., 2016.

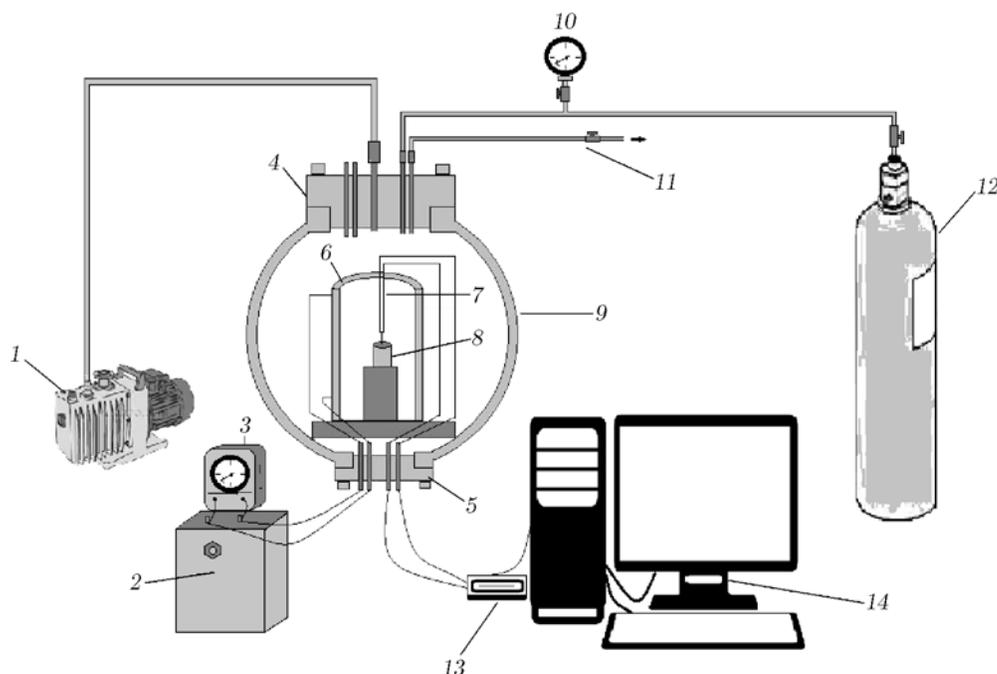


Рис. 1. CVC-реактор высокого давления:

1 — вакуумный насос, 2 — трансформатор, 3 — амперметр, 4 — верхняя крышка реактора, 5 — нижняя крышка реактора, 6 — трубчатая нагревательная печь, 7 — термопара, 8 — образец, 9 — корпус реактора, 10 — манометр, 11 — впускной и выпускной вентили, 12 — баллон с азотом, 13 — системы сбора данных LTR-U-1, 14 — компьютер

пользовать сильный окислитель — оксид хрома (III) [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в условиях высокого давления азота проводили в исследовательской установке, схема которой представлена на рис. 1. Конструкция установки обеспечивала давление азота внутри реактора до 10 МПа.

Для увеличения концентрационных пределов синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагревать исследуемый образец до 1000 °С.

Для выполнения экспериментов использовали следующие компоненты: порошок алюминия марки ПА-4 (99.0 %), цирконовый концентрат Обуховского ГОК (Казахстан, содержание  $ZrSiO_4$  98.1 %), порошки кремния и циркония, оксиды кремния и хрома марки ХЧ, природный кварцит (содержание  $SiO_2$  97.0 %), золь кремнезема производства компа-

нии «DeguDent GmbH» (Германия), азот повышенной чистоты в баллонах (объемная доля азота не менее 99.9 %). Дисперсность исходных компонентов составляла менее 90 мкм. Компоненты взвешивали на электронных весах ВЛЭ-134 и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Затем добавляли небольшое количество кремнезоль, достаточное для приготовления полусухой смеси, пригодной к прессованию. Влажность смесей составляла 5 ÷ 10 %.

Образцы готовили в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 40 мм прессованием в пресс-форме при давлении около 70 МПа. Просушенные образцы помещали в трубчатую печь, расположенную внутри реактора высокого давления, где при нагреве в среде азота до температуры 1100 ÷ 1150 К происходило их самовоспламенение и реализовывался процесс СВС нитридсодержащих композитов. Контроль и измерение температуры в печи реактора осуществляли с помощью терморегулятора. Температуру образцов измеряли термопарами. Прочность изделий на сжатие определяли по стандартной методике на установке, состоящей

Таблица 1  
Состав исходных образцов смесей системы  
Al—ZrSiO<sub>4</sub>—C

Компонент	Массовое содержание, %			
	Al	25	30	25
ZrSiO <sub>4</sub>	65	60	70	65
Zr	5	5	5	5
C	5	5	0	0

Таблица 2  
Состав исходных образцов смесей систем  
Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

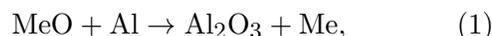
Компонент	Массовое содержание, %			
	Al	10	13	13
ZrSiO <sub>4</sub>	38	35	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	50	50
SiO <sub>2</sub>	—	—	37	35
CaF <sub>2</sub>	2	2	—	—

из пресса и динамометра.

Начальное давление азота в реакторе изменялось в диапазоне 0,5 ÷ 2,0 МПа. Состав экспериментальных образцов приведен в табл. 1, 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предположительно механизм химических превращений в системе Al—MeO—N<sub>2</sub> имеет вид



где MeO = Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>.

Практически важным приемом формирования структуры и морфологии нитридной СВС-керамики является использование эффекта увеличения массы образца при взаимодействии восстановленного металла с азотом. С повышением давления азота до 2,0 МПа (рис. 2, 3) масса всех образцов увеличивается за счет реакционного захвата азота. Наиболее полно этот эффект наблюдается для составов с большим содержанием алюминия в смеси.

Важнейшим параметром, влияющим на формирование структуры композита и его физические свойства, является температура горения (рис. 4, 5). С увеличением давления азота температура горения монотонно убывает. Это обусловлено тем, что тепловыделение экзотермических составов вызвано алюмотермическим восстановлением оксида металла. А с ростом давления азота теплоотдача образцов уве-

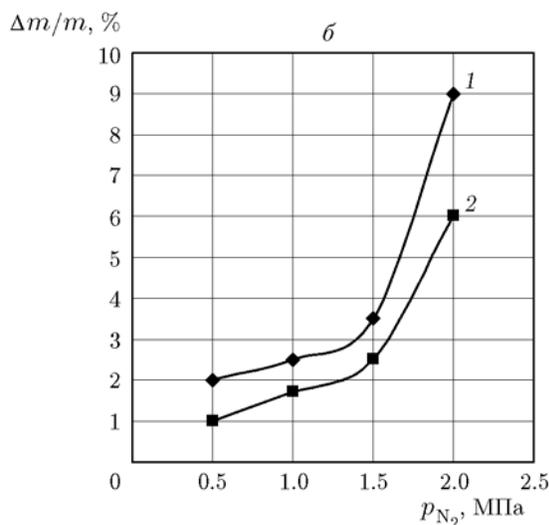
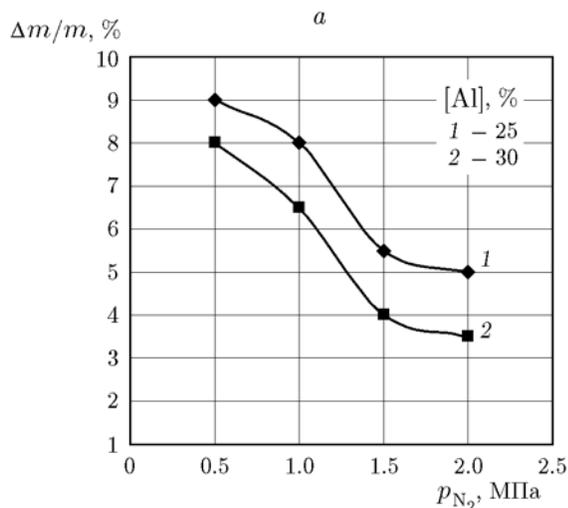


Рис. 2. Зависимость относительного изменения массы образцов, синтезированных в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Zr (табл. 1), с различным содержанием алюминия и добавкой графита (а) и без него (б), от давления азота в реакторе

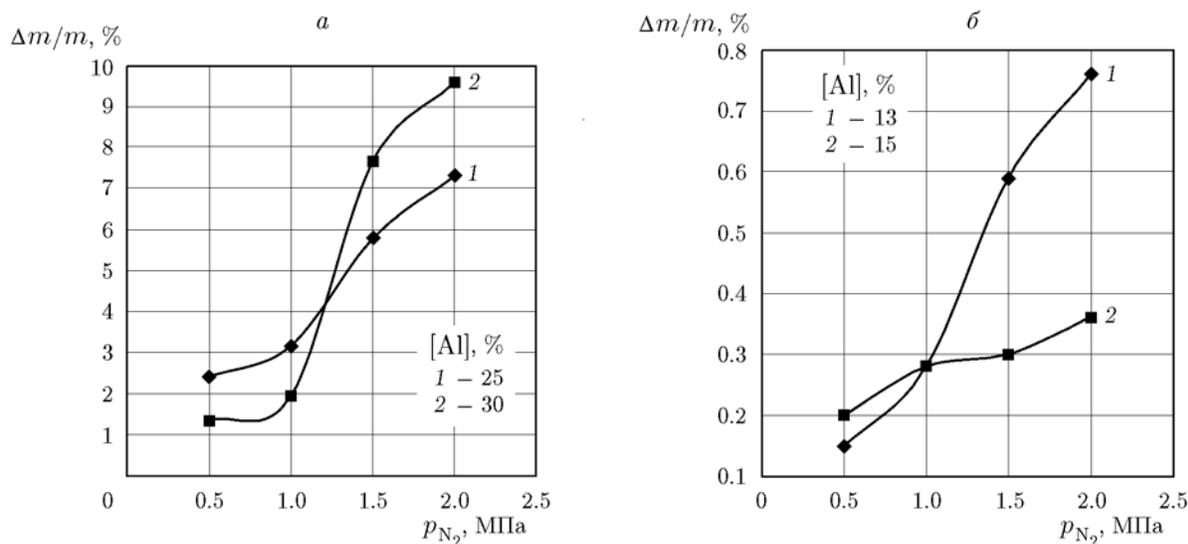


Рис. 3. Зависимость относительного изменения массы образцов, синтезированных в системах  $\text{Al-ZrSiO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Al-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (б), от давления азота в реакторе (см. табл. 2)

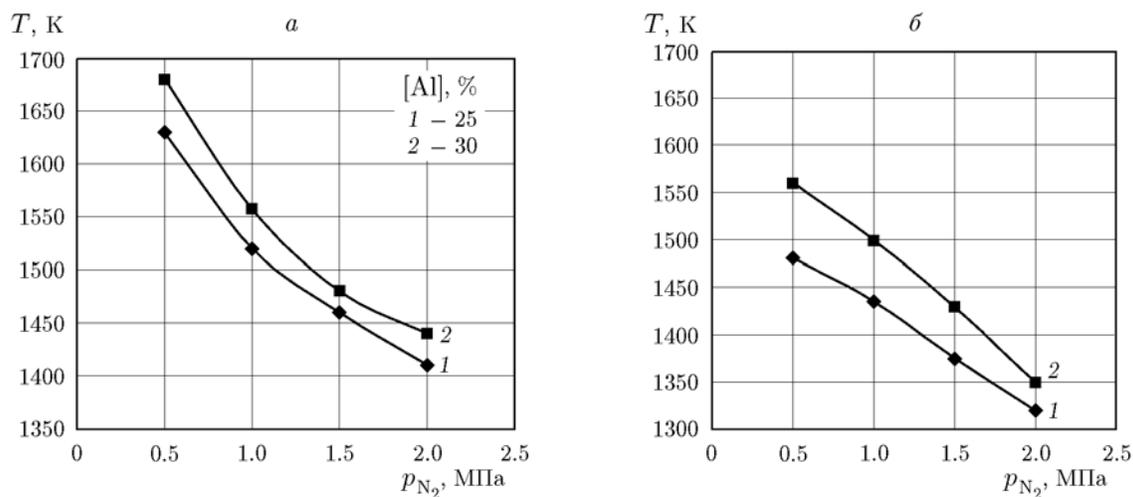
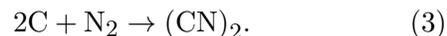


Рис. 4. Зависимость температуры горения образцов, синтезированных в системе  $\text{Al-ZrSiO}_4$  с различным содержанием Al и добавкой (5 %) графита (а) и без него (б), от давления азота в реакторе

личивается, что приводит к повышению теплотеря и снижению температуры горения в системе.

Для исследования возможности получения карбонитридных композитов в состав некоторых опытных образцов вводилось малое количество (5 %) углерода в виде графита. Это привело лишь к небольшому увеличению температуры горения (см. рис. 4), которая составила 1670 К при давлении азота 0.5 МПа и содержа-

нии алюминия 30 %. Однако в условиях предварительного нагрева системы происходит образование газообразного нитрида углерода, так называемого дициана, что подтверждено хроматографическим анализом [9]:



Карбидные фазы в конечном продукте синтеза не обнаружены.

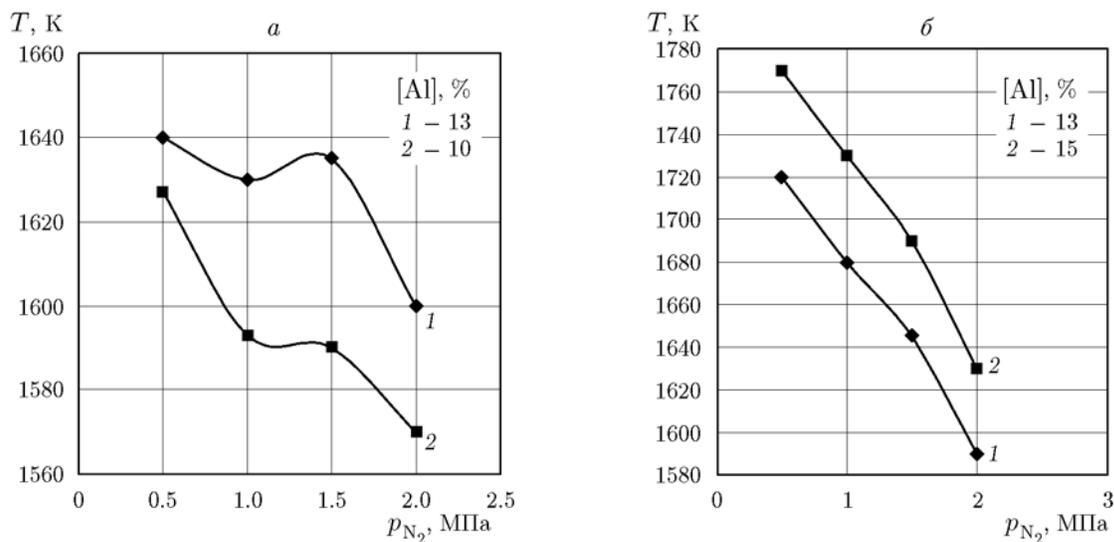


Рис. 5. Зависимость температуры горения образцов, синтезированных в системах Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Al—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), от давления азота в реакторе

Таблица 3

Результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Zr

ZrSiO <sub>4</sub> + Al + Zr + N <sub>2</sub>			p <sub>N<sub>2</sub></sub> , МПа	Продукты, %						
ZrSiO <sub>4</sub> , %	Al, %	Zr, %		ZrO <sub>2</sub> (моно)	ZrSi <sub>2</sub>	ZrN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2.81</sub> O <sub>3.56</sub> N <sub>0.44</sub>	ZrSi-bc (ромб.)	AlN
70	20	10	0.5	26.5	13.8	11.1	48.5	—	—	—
65	25	10		15.1	12.6	12.5	47.7	—	7.3	—
60	30	10		10.6	21.6	12.4	53.5	—	5.6	—
55	35	10		0.5	19	0.6	47.8	23.9	19	—
70	20	10	1.0	19.6	16.2	14.9	49.2	—	—	—
65	25	10		13.7	17.8	10.7	47.8	—	9.1	—
60	30	10		2.7	2.1	4.5	36.3	36.0	18.4	—
55	35	10		2.2	2.0	1.1	28.3	30.2	18.1	7.1
70	20	10	2.0	18.9	13.7	17.3	50.1	—	—	—
65	25	10		15.2	14.5	12.2	57.0	—	1.1	—
60	30	10		3.8	4.1	7.2	29.4	41.9	13.6	—
55	35	10		2.4	3.6	2.1	10.0	49.1	22.2	10.6
—	—	100	5.0	23.8	2.5	55.5	—	—	—	—

Энергетическая способность алюмотермических систем на основе циркона и оксида кремния невысока, и соответственно температура реакций низкая, вследствие чего синтезированные образцы оказались недостаточно прочными. Для увеличения температуры синтеза и придания композитам повышенных ме-

ханических свойств в систему вводили более сильный окислитель — оксид хрома (III).

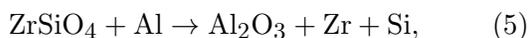
Ниже приведен предположительный механизм химических превращений в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—N<sub>2</sub>:



Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al, %	p, атм	Продукты, %						
		ZrO <sub>2</sub> (моно)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	(Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> N	ZrSiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> (кристобалит)
10	10	34.1	29	13.4	9.7	9.2	3.3	1.3
	15	42.1	5.8	24.7	16.9	7.7	1.4	1.3
	20	52.1	7.1	19.5	—	16.8	4.5	—
	10	35.3	—	19.7	32.1	11.6	13	1.4
	15	45.3	9.5	8.7	14.8	18.8	2.9	—
	20	32.1	—	10.9	25.1	28.1	3.8	—



Таким образом, на наш взгляд, может реализоваться многостадийный процесс образования нитридсодержащего композита, в котором основное тепловыделение происходит на первой стадии алюмотермического восстановления оксида металла, а собственно азотирование восстановленного металла осуществляется на заключительных стадиях синтеза.

Отсутствие элементарного циркония в продуктах синтеза указывает на то, что в ходе алюмотермической реакции в первую очередь восстанавливается цирконий, являющийся активным реагентом, который сразу же вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид циркония. При увеличении содержания алюминия образуется также нитрид алюминия. Избыток алюминия приводит к полному восстановлению кремния и циркония, которые образуют дисилицид циркония (табл. 3).

Добавка оксида хрома в системы Al—ZrSiO<sub>4</sub> и Al—SiO<sub>2</sub> значительно увеличивает температуру горения (см. рис. 5), которая достигает 1770 К в системе Al—SiO<sub>2</sub> при содержании алюминия 15 % и давлении азота 0.5 МПа.

В табл. 4 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Можно предположить, что в условиях эксперимента в алюмотермической реакции первым восстанавливается более

активный хром и сразу же вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид.

Следует отметить, что с увеличением давления азота количество нитрида хрома в продуктах СВС повышается. Незначительная часть металлического хрома не поддается азотированию и остается в виде восстановленного металла. В этих условиях нитриды кремния и циркония не образуются.

В рамках проведенных исследований определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсодержащих композитов. Прочность на сжатие  $\delta_{сж}$  всех синтезированных образцов увеличивалась с ростом давления азота  $p_{\text{N}_2}$  и содержания алюминия (рис. 6). Введение графита уменьшало прочность за счет образования газообразных соединений углерода, которые приводили к увеличению пористости и разупрочнению композита.

На рис. 7 показана зависимость предела прочности на сжатие композитов, синтезированных в системах Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием алюминия, от давления азота в реакторе. С увеличением давления азота в реакторе и содержания алюминия в системе Al—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прочность на сжатие композита монотонно увеличивается и достигает 100 МПа. Предел прочности на сжатие цирконсодержащей системы достигает 120 МПа при давлении азота 1.5 МПа, что более чем в два раза превышает предел прочности образцов, не содержащих оксида хрома.

Проведено исследование морфологии и микроструктуры композитов в зависимости от условий эксперимента и соотношения исходных компонентов. Топографию и микроструктуру

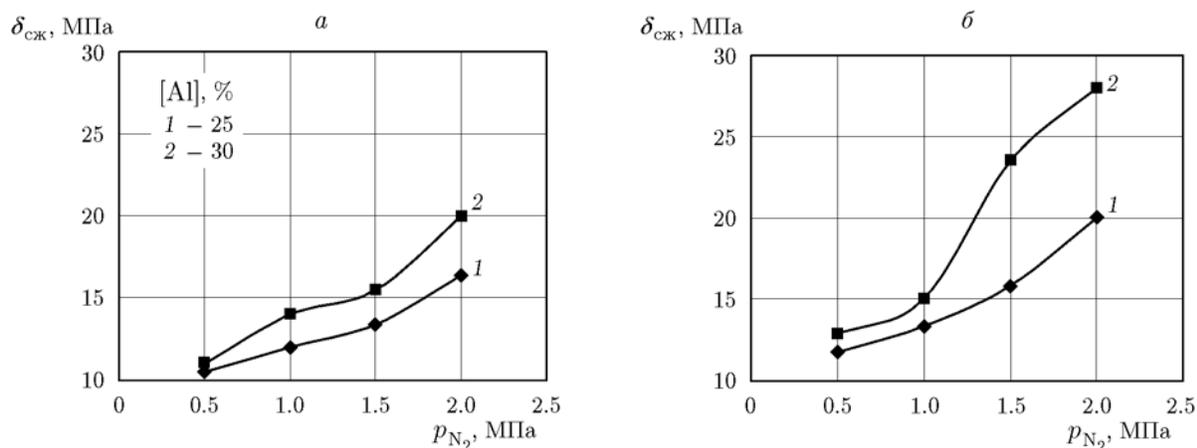


Рис. 6. Зависимость прочности образцов, синтезированных в системах Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Zr (а) и Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Zr—C (б), от давления азота в реакторе

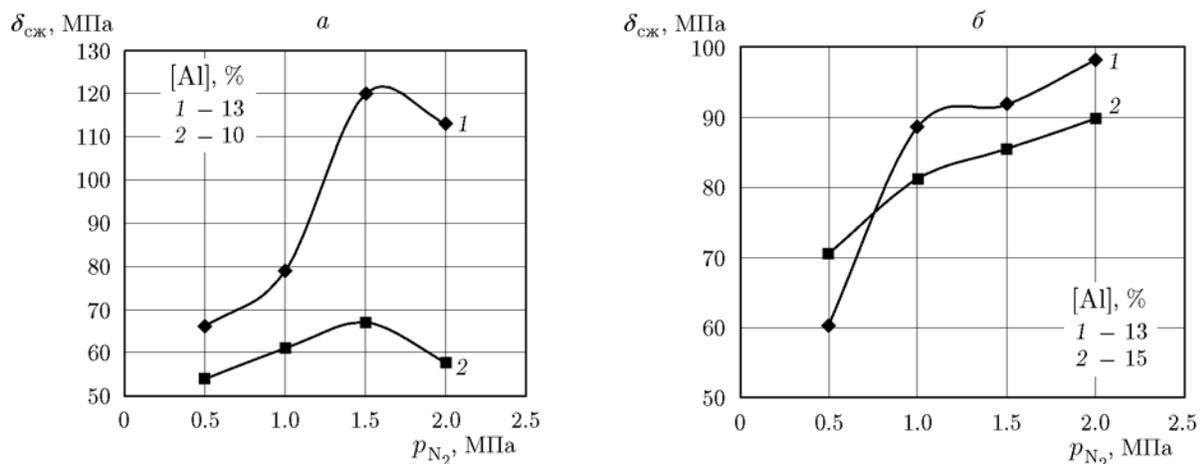


Рис. 7. Зависимость прочности образцов, синтезированных в системах Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Al—SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), от давления азота в реакторе

туру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях определяли на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i с интегрированными системами фокусированного ионного пучка и энергодисперсионного спектрометра в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Изучение микроструктуры сколов образцов композитов, синтезированных в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub> (рис. 8), показало морфологическое отличие структур композитов с графитом и без него. В образцах, содержащих графит, по длине игольчатых стержней наблюдаются

структуры округлой формы, которые имеют более сложный состав, включающий силициды, нитриды и оксиды алюминия. Структура округлой формы обычно образуется, если рост кристаллов происходит по механизму пар — жидкость — кристалл. В условиях эксперимента жидкой фазой в системе могут быть алюминий и силициды алюминия. Согласно данным элементного анализа стержневидные структуры состоят преимущественно из нитрида циркония.

Исследование микроструктуры образцов, синтезированных в системе Al—ZrSiO<sub>4</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показало наличие нитевидных закрученных спиралей (вискеров) в структуре композита. В образцах, содержащих нитрид

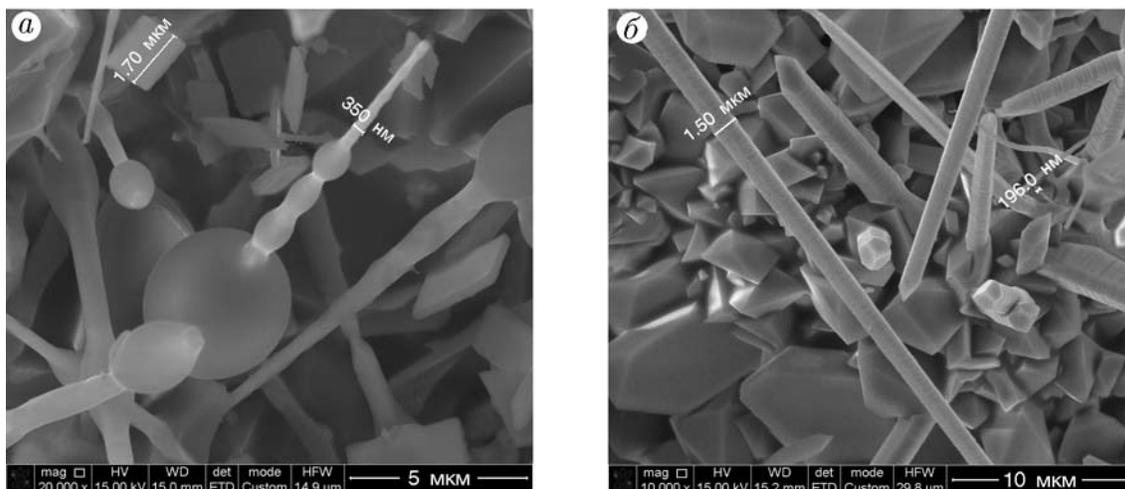


Рис. 8. Микроструктура и внешний вид скола образцов, синтезированных в системах  $\text{Al-ZrSiO}_4\text{-Zr-C}$  (а) и  $\text{Al-ZrSiO}_4\text{-Zr}$  (б)

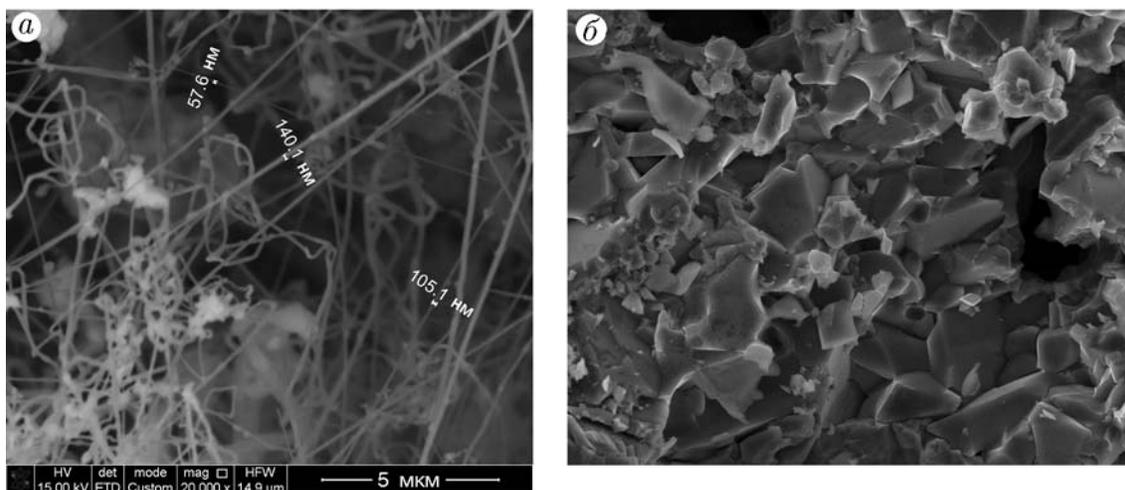


Рис. 9. Микроструктура, внешний вид и характерные размеры кристаллов композитов, синтезированных в системах  $\text{Al-ZrSiO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Al-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (б)

хрома (рис. 9,а), вис커ры имеют на концах шаровидные образования. Именно такая форма вискероидов придает прочность композиту. В системе  $\text{Al-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  матрицей композита служат кристаллы неправильной формы из хромоалюминиевой шпинели (рис. 9,б).

Огнеупорность полученных материалов определяли по стандартной методике, которая заключается в измерении температуры начала деформации конусов, изготовленных из испытуемого материала, с помощью пирометра инфракрасного излучения. Пирамидальные конусы высотой 35 мм устанавливали на корундовую подложку, помещали в печь Таммана и нагревали со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Полученные

результаты приведены в табл. 5.

Для определения коррозионной устойчивости нитридсодержащих композитов к расплавам металлов были изготовлены тигли из композитных материалов высотой 80 мм с наружным диаметром 50 мм, толщиной стенок 7 мм и толщиной дна 15 мм. В этих тиглях проводилась плавка в печи Таммана: дюралюминия — при  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , меди и бронзы — при  $1400\div 1450\text{ }^\circ\text{C}$ , с выдержкой в течение 15 мин. Устойчивость к расплаву определяли по изменению массы тиглей за счет растворения или химического взаимодействия с расплавленной фазой. Все тигли из нитридсодержащих композитов показали высокую коррозионную стой-

Таблица 5  
Огнеупорность нитридсодержащих композитов,  
синтезированных из различных систем в среде азота

Система	Огнеупорность, °С
Al—TiO <sub>2</sub>	1 550
Al—ZrSiO <sub>4</sub>	>1 750
Al—ZrSiO <sub>4</sub> —C	>1 750
Al—SiO <sub>2</sub>	1 600
Al—SiO <sub>2</sub> —C	1 700
Al—ZrSiO <sub>4</sub> —Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 600
Al—ZrSiO <sub>4</sub> —V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 550
Al—SiO <sub>2</sub>	1 600

кость к расплаву (потеря массы 0 ÷ 5 %) и практически нулевую смачиваемость расплавленным металлом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты в реакторе высокого давления с предварительным нагревом образцов показали устойчивое самовоспламенение и прохождение СВС в алюмотермических составах, содержащих циркон и оксиды кремния и хрома. Внешнее давление азота в реакторе не оказывает заметного влияния на температуру самовоспламенения, которая составляет 1 100 ÷ 1 120 К.

Определены рентгенофазовый состав и прочностные характеристики продуктов СВС ряда образцов на основе циркона, оксидов кремния и хрома в зависимости от содержания активных компонентов и давления азота в реакционном сосуде. Наряду с нитридами металлов и оксидом алюминия, в составе композита в заметном количестве содержатся силициды и оксинитриды.

Электронно-микроскопическое исследование продуктов СВС с применением энергодисперсионного элементного анализа однозначно указывает на армирующую и упрочняющую роль стержневидных и нитевидных структур нитридов и оксинитридов металлов в оксидной матрице композита.

Исследования показали, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать

нитридсодержащие композиционные материалы, обладающие не только высокой огнеупорностью и металлостойкостью, но и высокими прочностными характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А. П., Толбанова Л. О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошка алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. — 2013. — № 8. — С. 80–85.
- Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др. Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2011.
- Borovinskaya I. P., Loryan V. E., Zakorzhevsky V. V. Combustion synthesis of nitrides for development of ceramic materials of new generation // Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications / A. Gromov, L. Chukhlomina (Eds). — Wiley-VCH Verlag GmbH, 2014.
- Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов // Химическая технология и техническая керамика. — М., 2003.
- Боровинская И. П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. — Черногловка, 2001. — С. 236–251.
- Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 45–52.
- Фоменко С. М., Мансуров З. А., Бекджанова М. Т., Коркембай Ж., Алипбаев А. Н. Алюмотермическое горение в системах Al—ZrSiO<sub>4</sub>—N<sub>2</sub> и Al—SiO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> в условиях высокого давления азота // Тр. VII Междунар. симпоз. «Горение и плазмохимия». — Алматы, 2013. — С. 51–55.
- А. с. 87006. Способ получения керамических изделий / Фоменко С. М., Мансуров З. А., Алипбаев А. Н., Абдулкаримова Р. Г. — № 29609. — Заявл. 14.05.2014.
- Фоменко С. М., Мансуров З. А., Алипбаев А. Н., Коркембай Ж., Абдулкаримова Р. Г. Получение нитридсодержащих композитов на основе циркона и оксида кремния в установке высокого давления методом СВС // VIII Междунар. симпоз. «Физика и химия углеродных материалов». — Алматы, 2014. — С. 210–214.

Поступила в редакцию 27/III 2015 г.,  
в окончательном варианте — 1/VI 2015 г.