

АКТИВИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ SiO_2 — Al — C И СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Л. С. Абовян, Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Армении, 375044 Ереван

Исследованы закономерности инициирования и горения системы 3SiO_2 — 4Al — 3C в условиях активации реакции горения высокоэнергетической добавкой $\text{Al} + \alpha\text{KNO}_3$. Показано, что горение данной системы возможно лишь при введении определенного количества добавки в исходную смесь. Установлен механизм активации реакции, в которой ведущая роль придается процессам, протекающим в восстановительной стадии горения. Найдены оптимальные условия синтеза композиционного порошка состава $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего волокна SiC .

Композиционные порошки (КП) и материалы на их основе в силу своих высоких эксплуатационных характеристик (высокая прочность при изгибе, трещиностойкость, вязкость разрушения, твердость и т. д.) находят широкое применение в новой технике. Особое место среди этих материалов занимают составы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, которые используются в конструкционной керамике, в частности для изготовления режущих инструментов, уплотнительных колец, сопел, подложек катализаторов и др.

Традиционно композиционные порошки, в том числе и состава $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, получают в два этапа: сначала синтезируют порошки индивидуальных компонентов, затем их смешивают в заданном соотношении [1]. Многоэтапность технологии обычно повышает себестоимость КП и изделий на их основе. В последнее время исследователи отдают предпочтение тем методам, которые позволяют синтезировать эти порошки в одну стадию. Среди них наиболее перспективным считается метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2, 3]. Метод СВС позволяет синтезировать КП в одну стадию без внешних энергетических затрат, только за счет внутренней энергии химической реакции. Этим методом уже получено большое количество КП и материалов с высокими эксплуатационными характеристиками [4–6].

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения смеси $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C}$ и синтеза КП состава $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях активации реакции горения высокоэнергетической смесью $\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$. По данным термодинамических расчетов среди составов $\text{Al} + \alpha\text{KNO}_3$ (где $0 < \alpha \leq 1$) наибольшую темпе-

ратуру горения ($T_{\text{ад}} = 3900 \text{ K}$) имеет состав $\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$.

Специфичность исследуемой системы заключается в том, что, несмотря на высокое расчетное значение адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}} \approx 2300 \text{ K}$), исходные компоненты в режиме горения при нормальных условиях не взаимодействуют из-за наличия защитной окисной пленки на поверхности алюминиевых частиц.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления в среде газообразного аргона на цилиндрических образцах диаметром 30 мм и высотой $30 \div 40$ мм. Плотность образцов $1,0 \div 2,0 \text{ г/см}^3$. В опытах использовались: порошкообразная двуокись кремния, измельченная до размера менее 0,002 мм; гранулированная сажа марки П803; алюминиевый порошок с размером частиц менее 0,005 мм (алюминиевая пудра); порошки алюминия марки АСД-4 и ПА-4 с размерами частиц менее 0,015 и 0,16 мм соответственно и порошкообразный нитрат калия.

Температура горения ($T_{\text{Г}}$) измерялась вольфрамиевыми термопарами ВР 5/20 диаметром 0,1 мм. Средняя скорость горения ($U_{\text{Г}}$) регистрировалась несколькими термопарами, заделанными в образец на определенном расстоянии друг от друга.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы закономерности горения смесей состава $(100 - m)(3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C}) + m(\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3)$ и механизм формирования конечных продуктов в зависимости от

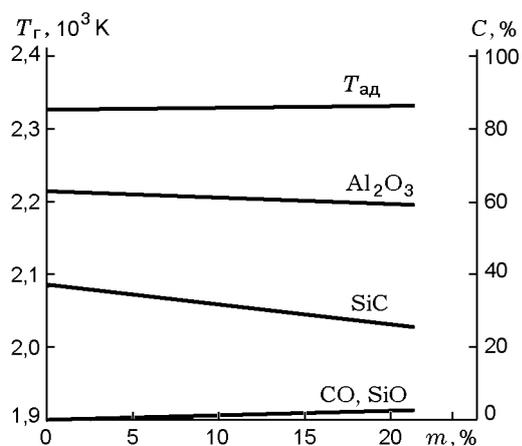


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов сгорания в системе $(100-m)(3SiO_2+4Al+3C)+m(Al+0,6KNO_3)$ при $p = 0,5 \text{ МПа}$

основных параметров процесса, в том числе от массового содержания активирующей добавки в исходной смеси (m), от давления инертного газа (p) и размера частиц исходного алюминия (δ).

2.1. Термодинамический анализ

Для предварительной оценки адиабатических температур горения и равновесных составов продуктов горения проводился термодинамический расчет по программе TERMO, разработанной в ИСМАН. Результаты расчета представлены на рис. 1. Как и следовало ожидать, основными продуктами реакции являются карбид кремния (SiC) и окись алюминия (Al_2O_3). По данным этих же расчетов основным продуктам в конденсированной фазе сопутствуют силикаты калия, концентрация которых невелика ($C < 3 \%$). В газовой фазе термодинамический расчет предполагает образование следующих соединений: CO , SiO и металлического калия, суммарная концентрация которых в зависимости от m составляет $\approx 10 \%$. Во всем исследованном диапазоне m $T_{ад} = 2325 \text{ К}$. Незменность температуры горения в данном случае объясняется затратами тепла на плавление Al_2O_3 ($T_{пл}^{Al_2O_3} = 2325 \text{ К}$).

Исходя из результатов термодинамического расчета можно отметить, что при использовании функциональной добавки состава $Al + 0,6 KNO_3$ следует ожидать активирующего действия двойного характера. Во-первых, из-за высокой экзотермичности добавка вносит

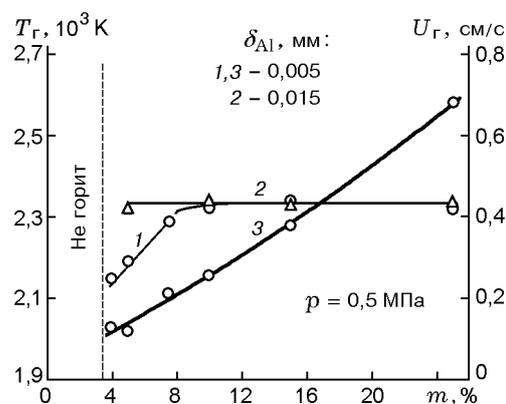


Рис. 2. Влияние активирующей добавки на температуру (1, 2) и скорость (3) горения смеси $3SiO_2 + 4Al + 3C$

определенное количество тепла в процесс горения, способствуя протеканию реакции в режиме самораспространения. В результате в зависимости от концентрации добавки возможно частичное или полное плавление одного из продуктов реакции — Al_2O_3 . Во-вторых, наличие окислителя в смеси (KNO_3) способствует образованию газообразных монооксидов углерода и кремния, которые осуществляют взаимный транспорт исходных компонентов через газовую фазу. Иными словами, по всей вероятности, происходит теплокинетическая активация исследуемой системы.

2.2. Закономерности горения и механизм фазообразования

Исследования проводились в интервале $0 \leq m \leq 25 \%$ при $\delta_{Al} \leq 0,005 \text{ мм}$ (алюминиевая пудра), $\delta_{Al} \leq 0,015 \text{ мм}$ (алюминий АСД-4), $\delta_{SiO_2} \leq 0,002 \text{ мм}$ и $p = 0,5 \text{ МПа}$. Из рис. 2 видно, что зависимости $T_r(m)$ различны для разных марок алюминия. При использовании сравнительно крупнодисперсного алюминия (АСД-4) температура горения (кривая 2 на рис. 2) во всем интервале m постоянна и равна $\approx 2330 \text{ К}$, т. е. практически совпадает с температурой плавления Al_2O_3 . При использовании алюминиевой пудры (кривая 1 на рис. 2) с увеличением m значение T_r возрастает от 2120 К (при $m = 4 \%$) до 2330 К (при $m \geq 10 \%$) и далее остается постоянным. Постоянство T_r при $m \geq 10 \%$ обусловлено расходом тепла на плавление Al_2O_3 . Низкие значения T_r (по сравнению с $T_{ад}$) на начальном участке кривой ($m \leq 10 \%$) объясняются высокой степенью окисленности частиц алюминиевой пудры.

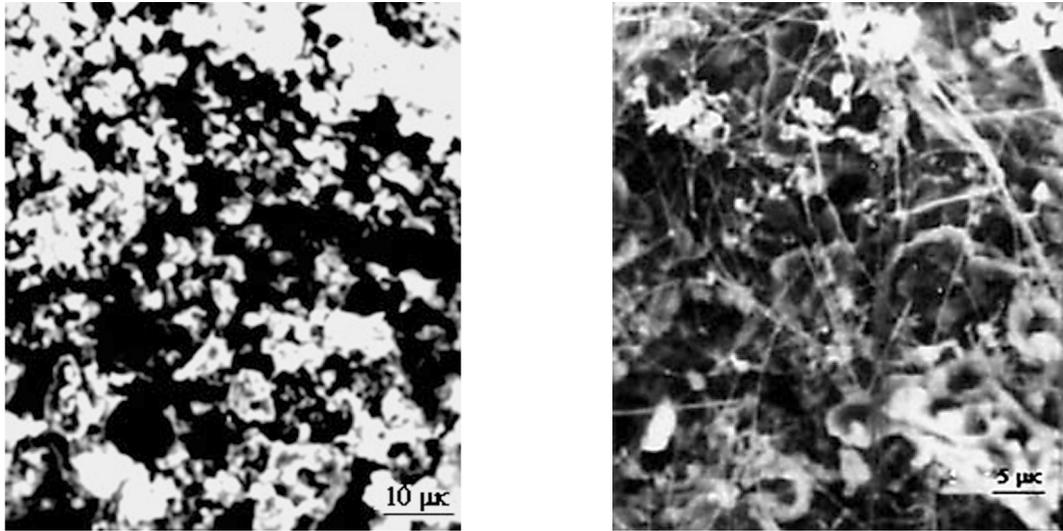


Рис. 3. Фотографии композиционного порошка $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и усов SiC (б), полученных при горении смеси 92,5 % ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C}$) + 7,5 % ($\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$):

$p = 0,5$ МПа, $\delta_{\text{Al}} \leq 0,005$ мм

В данном случае повышение $T_{\text{г}}$ с увеличением m происходит только за счет тепла реакции экзотермической добавки.

По данным химического и рентгенофазового анализов основными продуктами реакции являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и $\beta\text{-SiC}$. Продукты реакции имеют интересную морфологию. Так, микроструктурный анализ изломов сгоревших образцов, проведенный с помощью растрового электронного микроскопа BS-300, показал, что конечный продукт кроме мелкозернистых поликристаллов SiC и частиц Al_2O_3 (рис. 3,а) содержит также «усообразные кристаллы» SiC (рис. 3,б), которые хаотично распределены по всему объему сгоревшего образца. Размеры усов невелики: диаметр — $0,1 \div 0,5$ мкм, длина — от десятков до сотен микрометров. В механизме формирования усобразных кристаллов, по-видимому, существенную роль играют газообразные соединения кремния и углерода, в частности их монооксиды, образование которых подтверждается термодинамическим расчетом.

В экспериментах были исследованы зависимости температуры и скорости горения, а также фазового и химического составов конечных продуктов от размера частиц исходного алюминия при горении смеси 85 % ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C}$) + 15 % ($\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$). Полученные результаты представлены на рис. 4,а. Видно, что с увеличением δ_{Al} наблюдается снижение $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$, причем падение $U_{\text{г}}$ происходит более резко и связано с уменьшением поверхности кон-

такта между исходными частицами. Уменьшение же $T_{\text{г}}$ является результатом, с одной стороны, прогрессирующего недогорания, величина которого растет с увеличением размера частиц металла, а с другой — следствием возрастающих теплопотерь. Исходя из результатов проведенных исследований, можно констатировать, что более высокое качество конечных продуктов достигается при использовании алюминия дисперсностью $0,01 \div 0,05$ мм.

Важную информацию о механизме горения можно получить изучением зависимостей параметров горения от давления внешней среды. Это обусловлено тем, что в состав исходной шихты входит легко газифицирующееся при высоких температурах вещество — KNO_3 . Исследования проводили при $p = 0,01 \div 5,0$ МПа ($\delta_{\text{Al}} \leq 0,005$ мм, $\delta_{\text{SiO}_2} \leq 0,002$ мм). Полученные результаты представлены на рис. 4,б, откуда следует, что кривая температуры состоит из двух характерных областей:

- I — область повышения температуры, $0,01 \leq p \leq 0,5$ МПа;
- II — область постоянства температуры, $p > 0,5$ МПа.

Повышение температуры горения в области I обусловлено подавлением процесса внутреннего газовыделения, в результате чего уменьшается унос тепла из зоны горения. При $p > 0,5$ МПа (область II) унос тепла из реакционной зоны практически стабилизируется на

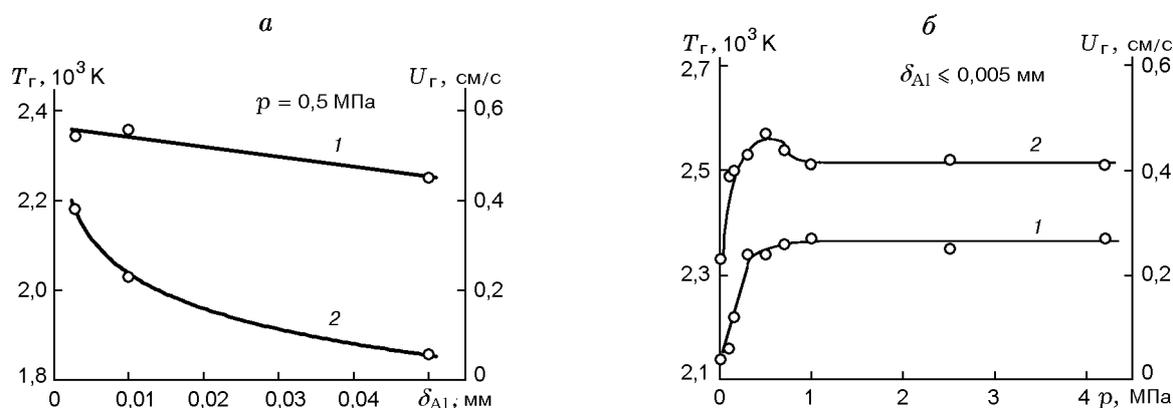


Рис. 4. Влияние размера частиц алюминия (а) и внешнего давления аргона (б) на температуру (1) и скорость (2) горения смеси 85 % (3SiO₂ + 4Al + 3C) + 15 % (Al + 0,6KNO₃)

определенном уровне и температура горения становится постоянной. Характер зависимости $U_r(p)$ отличается от зависимости $T_r(p)$ наличием максимума при $p = 0,5$ МПа. Увеличение U_r с ростом p связано с улучшением теплового контакта между реагирующими частицами за счет предотвращения механического расслоения образца выделяющимися при горении газами. Падение U_r в интервале $0,5 \geq p > 1,0$ МПа, по-видимому, является следствием сложного комбинированного эффекта газофазных процессов, протекающих на восстановительной (ведущей) стадии процесса. Аналогичные результаты были получены также при исследовании горения других малогазовых составов [7, 8].

На рис. 5 приведена типичная рентгенограмма продуктов горения. Видно, что основные фазы — это β -SiC и α -Al₂O₃. Полнота реагирования очень высокая, о чем свидетельствует отсутствие пиков исходных компонен-

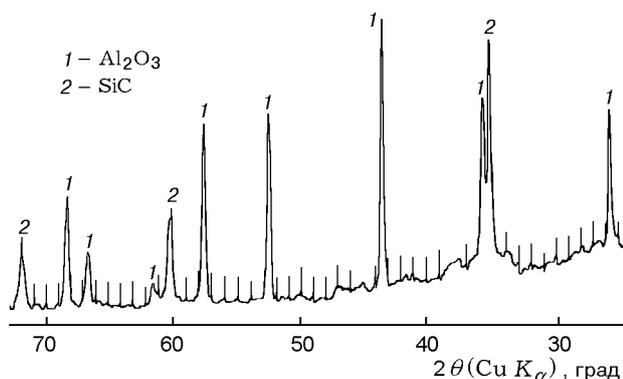


Рис. 5. Рентгенограмма конечного продукта, полученного при горении смеси 85 % (3SiO₂ + 4Al + 3C) + 15 % (Al + 0,6KNO₃)

тов (SiO₂, Al) на рентгенограмме. Содержание общего углерода в конечном продукте по данным химического анализа составляет ≈ 9 %.

В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия синтеза композиционного порошка SiC/Al₂O₃, содержащего волокна SiC, на опытной установке СВС. Синтезированный по данному способу порошок SiC/Al₂O₃ имеет следующие физико-химические характеристики:

- Фазовый состав, % (по массе):

оксид алюминия	— 62,0
карбид кремния (порошок)	— 35,0
карбид кремния (волокно)	— 1,0 ÷ 2,0
остальное	— 1,0 ÷ 2,0
- Гранулометрический состав, мм — $\leq 0,05$ мм.

2.3. Тепло-кинетический механизм активации

Основываясь на результатах проведенных исследований, процесс горения можно разбить на три стадии.

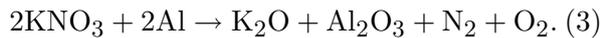
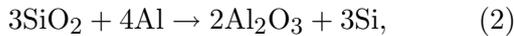
I стадия — активация алюминиевых частиц. Активация происходит за счет разрушения оксидной пленки алюминия. Процесс разрушения происходит при температурах, превышающих температуру плавления алюминия ($T_{пл}^{Al} = 993$ К).

Наиболее вероятный механизм разрушения оксидной пленки — это взаимодействие окиси алюминия с нитратом калия в зоне прогрева, приводящее к образованию алюмината по реакции



В результате реакции (1) нарушается целостность оксидной пленки алюминия и активный алюминий вступает в окислительно-восстановительные реакции.

II стадия — ведущая стадия горения. Алюминий в активном состоянии энергично взаимодействует с SiO_2 и KNO_3 по реакциям

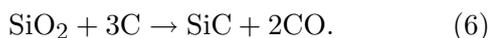


По данным экспериментальных исследований эти реакции протекают в самой волне горения и создают тепловую базу для протекания реакции карбидизации кремния. Заметим, что реакция (3) протекает с выделением большого количества тепла ($Q = 1045$ кДж/моль). Модельными экспериментами показано, что если из исходной шихты исключить сажу, то шихта не теряет способности к горению. Более того, исходная шихта состава 85 % ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}$) + 15 % ($\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$) при горении ($p = 0,5$ МПа) развивает достаточно высокую температуру — $T_r = 2120 \div 2170$ К. При этом $U_r = 0,45$ см/с, что практически совпадает со значением U_r для суммарного процесса. Продукт горения состоит из оксида алюминия и расплавленного кремния.

III стадия — догорание, при котором происходит карбидизация кремния. Основная доля карбида кремния, вероятнее всего, образуется прямым взаимодействием расплавленного кремния с сажей по реакции



Эта реакция протекает в основном в зоне догорания, и потому не оказывает практического влияния на скорость горения. Частицы SiC, образовавшиеся по этому механизму, представляют собой кристаллиты размерами до 10 мкм (см. рис. 3,а). Протеканию реакции карбидизации кремния определенным образом способствуют также газообразные SiO и CO, которые могут образовываться в промежуточных стадиях процесса по реакциям



Играя роль газотранспортных агентов, они осуществляют взаимный транспорт кремния и углерода и способствуют карбидизации кремния. Однако в этом случае, как показано микроскопическими исследованиями, формируется в основном карбид кремния в виде тонких усов, образование которых происходит по механизму пар — жидкость — кристалл, через жидкую каплю кремния [9].

ВЫВОДЫ

- Реализовано горение в системе $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C}$ при помощи активной добавки $\text{Al} + 0,6\text{KNO}_3$.
- Исследованы общие закономерности горения и фазообразования, показана теплокинетическая природа активационного механизма.
- Найдены оптимальные условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционного порошка $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего волокна SiC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Государственный реестр открытий. 1984. № 287.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
4. Ohmura Seiji, Miyamoto Yoshinari, Koizumi Mitsue. Gas — pressure combustion sintering of TiB_2 based composites // Ceramic Materials and Components Engines: Proc. of the 3rd Intern. Symp., Las Vegas, Nev., Nov. 27–30, 1988. Westerville, 1989. P. 247–259.
5. Moore Y. Y., Readey D. W., Feng H. Y. et al. Combustions synthesis of composites, powders and whiskers // Advanced Powder Metal and Particulate: Proc. of the Powder Metal World Congr., San Francisco, Calif., 1992. V. 9. Princeton, NJ, 1992. P. 381–394.
6. Wang L. L., Munir Z. A., Holt J. B. Combustion synthesis of oxidecarbide composites // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Z. A. Munir, J. B. Holt (Eds). New York etc.: VCH Publ., 1990. P. 204–210.
7. Харатян С. Л., Нерсисян Г. А., Алхазян К. Г. и др. О механизме взаимодействия магния с бором в режиме горения // Горение конденсированных систем. Черногоровка, 1986. С. 8–11.
8. Kharatyan S. L. and Nersisyan H. H. Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions // Intern. J. SHS. 1994. V. 3, N 1. P. 17–25.
9. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.

Поступила в редакцию 23/VII 1998 г.,
в окончательном варианте — 25/V 1999 г.