

ГОРЕНИЕ ТИТАНА С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НИТРИДАМИ

А. Э. Григорян, А. С. Рогачёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Впервые исследованы закономерности горения смесей титана с порошками неметаллических нитридов BN и Si₃N₄. При горении данные нитриды служат твердым источником реакционно-способного азота. Показано, что механизм горения включает в себя как безгазовые стадии, так и реакцию газообразного азота с твердым или жидким титаном. При этом в системе Ti–BN превалирует безгазовое взаимодействие, а горение системы Ti–Si₃N₄ происходит по сложному механизму, включающему безгазовые и газозависимые процессы.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным сырьем для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) являются чистые вещества в твердом или газообразном состоянии — Ti, Al, C, N₂, Si, B и т. д., а также твердые оксиды (в реакциях термитного типа либо реакциях между оксидами) — Fe₂O₃, NiO, TiO₂ и т. п. [1, 2]. Возможности применения других типов соединений изучены в гораздо меньшей степени. Интерес к использованию новых классов неорганических и органических соединений в качестве исходных реагентов для СВС возрастает в последние годы. Это связано не только с необходимостью расширения сырьевой базы, но, прежде всего, с поисками эффективных способов формирования заданной микроструктуры продуктов. Замена элементарных реагентов сложными веществами приводит, как правило, к образованию более мелкозернистой структуры. В качестве примеров можно привести работы по синтезу нанокристаллического композитного порошка Al₂O₃/ZrO₂ в результате горения нитратов соответствующих металлов (окислитель) с мочевиной (горючее) [3], а также работы по измельчению зерен карбида и силицида титана при замене элементарных реагентов (Si, C) порошком SiC [4, 5].

В настоящей работе впервые исследованы закономерности горения смесей титана с порошками неметаллических нитридов BN и Si₃N₄. При горении данные нитриды служат твердым источником реакционноспособного азота. Очевидное преимущество этого мето-

да по сравнению с использованием газообразного азота состоит в том, что снимается проблема транспорта газообразного реагента к месту реакции через поры образца. Плотность связанного азота в указанных нитридах составляет 1 ÷ 1,3 г/см³, что эквивалентно концентрации газообразного азота при давлении ≈ 100 МПа. При этом порошки нитридов абсолютно взрывобезопасны, что выгодно отличает их от азидов, которые рассматривались ранее в качестве твердого источника азота для СВС-процессов [6].

Порошок BN ранее использовался в качестве одного из реагентов при синтезе в режиме теплового взрыва в смеси 3Ti + 2BN + 1,5Ni [7], однако нагрев смеси 3Ti + 2BN до температуры 1370 К не привел к возникновению самоподдерживающейся реакции [8]. О существовании самораспространяющегося режима экзотермической реакции 3Ti + 2BN = 2TiN + TiB₂ впервые было доложено одним из авторов данной статьи на Международном симпозиуме СВС'97*. Некоторые особенности горения смеси Ti–B–BN изучены в работе [9]. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные о горении в системе Ti–Si₃N₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана чистотой 98,5 %, нитрида бора (BN СВС-М) со средним размером частиц ≈ 1 ÷ 5 мкм, чистотой 99 % и волокна нитрида кремния (Si₃N₄ СВС) диа-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32137) и программы «Интеграция науки и высшей школы» (проект А0101).

*4th International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, October 6–7 1997, Toledo, Spain.

метром $0,3 \div 0,6$ мкм, длиной несколько микрометров, чистотой 98 %. Смещение проводилось сухим способом. Из реакционной шихты методом холодного одностороннего прессования изготавливали образцы в форме параллелепипедов размером $30 \times 13 \times 8$ мм, пористостью $30 \div 70$ %. Образцы помещали в реакционную камеру, которая вакуумировалась и затем заполнялась аргоном. Большинство экспериментов проводилось при нормальном давлении ($p_{\text{Ar}} = 0,1$ МПа) за исключением тех случаев, когда исследовалось влияние внешнего давления газа на процесс. Поджиг осуществлялся вольфрамовой проволокой, нагретой электрическим током, с одного конца образца. Следует отметить, что исследуемые системы относятся к разряду труднозажигаемых, поэтому для обеспечения надежного инициирования процесса использовали промежуточные поджигающие смеси на основе состава $\text{Ti} + 2\text{В}$. Поджигающий состав в виде плоской таблетки помещался на верхнюю грань образца, а в некоторых случаях напрессовывался в виде тонкого слоя на верхнюю грань, что обеспечивало хороший тепловой контакт между поджигающей и основной смесями. Фронт горения распространялся вдоль длинной стороны образца и регистрировался видеокамерой, соединенной с микроскопической головкой ОГМЭ-ПЗ. Скорость горения определяли по видеозаписи при 15-кратном увеличении. Погрешность определения скорости горения одного образца не превышала 2 %, при этом экспериментальный разброс средней скорости горения при сравнении нескольких (как правило, трех) одинаково приготовленных образцов достигал 5 %.

Несмотря на затрудненный поджиг, фронт горения после инициирования распространялся устойчиво, с постоянной скоростью. На рис. 1 показаны типичные видеоизображения фронтов горения в системах $\text{Ti}-\text{BN}$ и $\text{Ti}-\text{Si}_3\text{N}_4$. Видно, что фронт очень плоский, а образец практически не изменяет своей формы. На протяжении всего процесса скорость фронта остается практически постоянной (рис. 2). Погрешность в определении скорости не превышала 5 %. Вокруг образцов при горении наблюдается ореол раскаленных газов, особенно заметный в системе $\text{Ti}-\text{BN}$ (см. рис. 1, б). В специальных опытах внутри этого газового потока помещался титановый порошок, который после сгорания основного образца превращался в нитрид титана. Это доказывает, что в выделяющемся

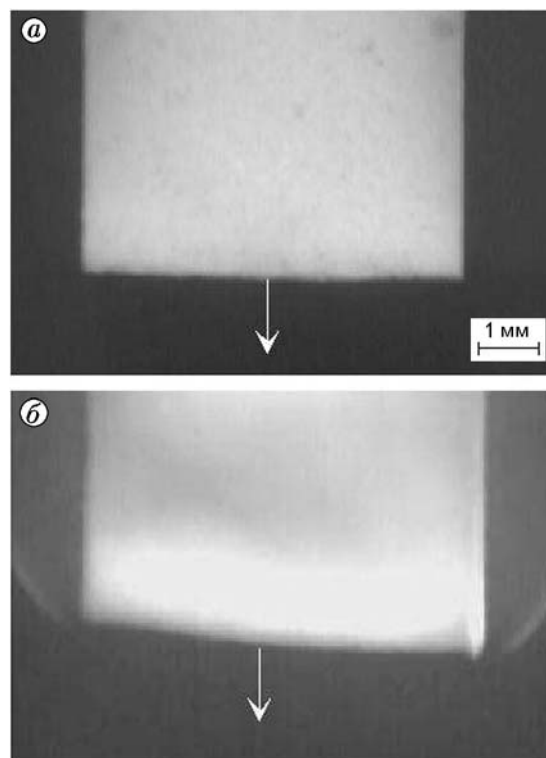


Рис. 1. Типичные изображения фронтов горения:

a — система $\text{Ti}-\text{Si}_3\text{N}_4$; *б* — система $\text{Ti}-\text{BN}$; стрелками указано направление движения фронта горения

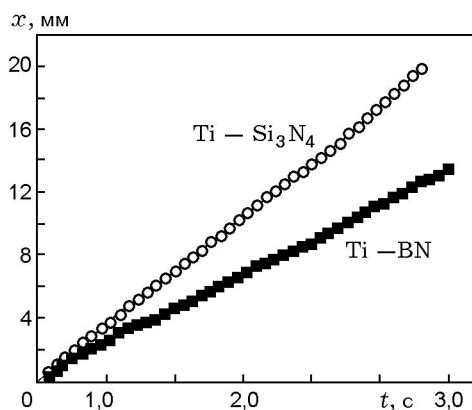


Рис. 2. Перемещение фронта во времени (результаты обработки кадровой видеосъемки)

Номер смеси	Состав смеси	Ожидаемый по стехиометрии продукт, %	Фазовый состав продукта (РФА)
1	Ti + 0,67BN	35 % TiB ₂ + 65 % TiN	—
2	Ti + 0,18Si ₃ N ₄	40 % TiSi ₂ + 60 % TiN	TiSi ₂ , TiN
3	Ti + 0,14Si ₃ N ₄	50 % TiSi + 50 % TiN	Ti ₅ Si ₃ , TiN
4	Ti + 0,13Si ₃ N ₄	55 % Ti ₅ Si ₄ + 45 % TiN	Ti ₅ Si ₃ , TiN
5	Ti + 0,11Si ₃ N ₄	65 % Ti ₅ Si ₃ + 35 % TiN	Ti ₅ Si ₃ , TiN
6	Ti + 0,08Si ₃ N ₄	70 % Ti ₃ Si + 30 % TiN	Ti ₅ Si ₃ , TiN

из образца газе содержится азот. На участие газообразного азота в горении указывает также слабое увеличение скорости горения системы Ti–Si₃N₄ с ростом давления окружающего образец аргона (рис. 3). По-видимому, увеличение внешнего давления замедляет выход газов из образца, способствуя тому, что образовавшийся при реакции газообразный азот задерживается в порах и успевает вновь прореагировать с образованием нитрида титана. В системе Ti–BN скорость горения в диапазоне давлений от 0,15 до 0,35 МПа не зависит от давления аргона. Однако при давлении аргона ниже атмосферного горение затухает. При нормальном давлении потери азота в окружающую среду оказались незначительными по сравнению с общим его количеством в образце: при общем содержании азота в шихте 7,3 ÷ 13,8 % уменьшение массы образцов после сгорания не превышало 0,3 % для системы Ti–Si₃N₄ и 0,15 % для системы Ti–BN. Наибольшая потеря массы (0,3 %) наблюдалась при горении в вакууме.

В таблице приведены составы исследованных смесей, ожидаемых и реально полученных продуктов (по данным рентгенофазового ана-

лиза (РФА)). Чувствительность примененного стандартного метода порошковой дифрактометрии зависит от атомной структуры искомой фазы. Для фаз с упорядоченной кристаллической структурой предел обнаружения составлял ≈ 2 ÷ 3 %. Из таблицы видно, что в системе Ti–Si–N образующиеся продукты не всегда соответствуют стехиометрии исходной смеси. В довольно широком диапазоне составов конечный продукт содержит две фазы — силицид Ti₅Si₃ и нитрид титана. По-видимому, расхождение в элементном составе исходной шихты и продуктов объясняется частичной потерей азота в окружающую среду и отклонениями от стехиометрии образующихся нитрида и силицида в пределах областей гомогенности данных фаз. На рис. 4 показана зависимость скорости горения от соотношения реагентов в смеси. Максимум скорости в системе Ti–Si₃N₄ соответствует составам 4 и 5 из таблицы. При увеличении относительной плотности шихты скорость горения сначала возрастает, а затем несколько уменьшается, как показано на рис. 5.

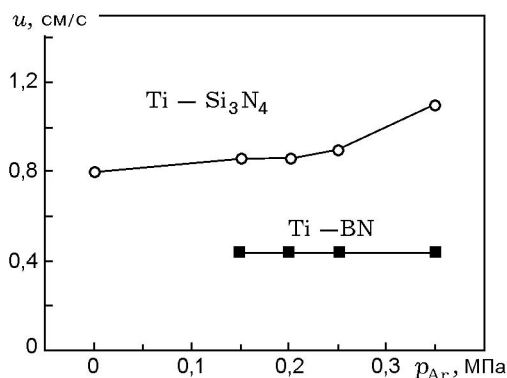


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления аргона в реакционной камере

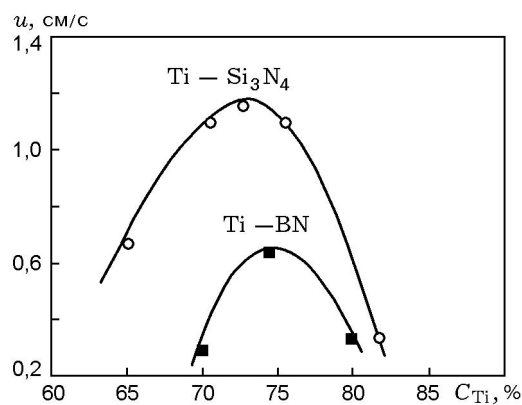


Рис. 4. Зависимость скорости горения от соотношения реагентов в смеси (C_{Ti} — массовая доля титана)

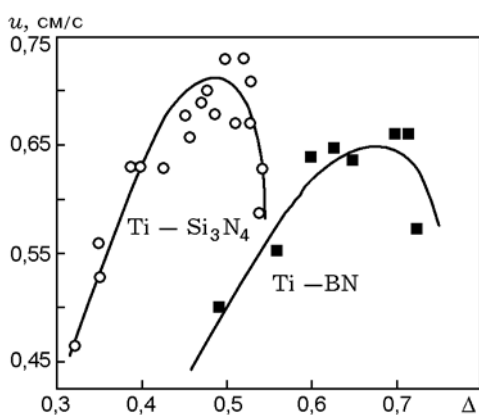


Рис. 5. Зависимость скорости горения от относительной плотности шихты

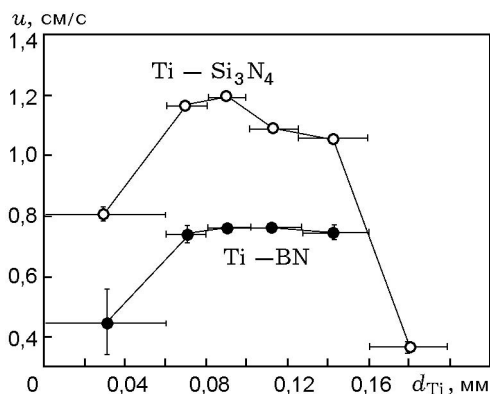


Рис. 6. Зависимость скорости горения от размеров частиц титана

При этом максимумы скорости для системы Ti-BN соответствует пористости $65 \div 70\%$, а для системы Ti-Si₃N₄ — пористости 50% .

Для изучения зависимости скорости горения от размеров частиц титана полидисперсный порошок титана марки ПТС просеивали через стандартные сита с целью выделения узких фракций, которые затем использовали для приготовления смеси. Результаты экспериментов представлены на рис. 6. Горизонтальные отрезки показывают диапазон размеров частиц в данной фракции, вертикальные — диапазон скоростей горения. При использовании узких фракций титанового порошка марки ПТС ($60 \div 80$; $80 \div 100$; $100 \div 120$; $120 \div 160$ мкм) скорость горения изменяется слабо, падение скорости наблюдалось только для фракций порошка крупнее 160 мкм. Интересно, что скорость горения мелкой фракции этого же порошка ($0 \div 60$ мкм) оказалась значительно ниже для обеих исследованных систем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показали принципиальную возможность синтеза двухфазных композиционных продуктов типа нитрид/борид или нитрид/силицид без газообразного реагента — азота. Применение твердофазных нитридов в качестве источников азота для процесса СВС наиболее перспективно в тех случаях, когда требуется получить беспористый продукт (различные варианты СВС с прессованием). В этих случаях требование нулевой пористости вступает в противоречие с необходимостью транспортировать газообразный азот через открытые поры, а использование нитридов как источников азота решает данную проблему.

Механизм реакции горения пока недостаточно ясен и, по-видимому, различен для систем Ti-BN и Ti-Si₃N₄. Известно, что использованная в экспериментах гексагональная модификация BN устойчива до температуры 3300 К, в то время как адиабатическая температура горения (рассчитанная по программе «Термо») составляет 2625 К, поэтому частицы нитрида бора остаются твердыми в волне горения. Это позволяет провести аналогию с системой Ti-C (физические свойства гексагонального BN во многом напоминают графит) и предположить, что реакция происходит в результате растворения твердого нитрида бора в расплаве титана с последующей кристаллизацией зерен TiB₂ и TiN в объеме расплава. Таким образом, азот в данной системе все время находится в конденсированном состоянии — в твердом соединении или в расплаве. Аналогия системы Ti-BN с безгазовой системой Ti-C подтверждается и закономерностями горения. Слабая зависимость скорости горения от размера частиц титана (см. рис. 6) показывает, что после плавления частицы титана впитываются в рыхлый слой более мелких частиц нитрида бора, в результате чего параметр гетерогенности среды резко уменьшается и становится сопоставимым с размером частиц BN. По-видимому, этот процесс аналогичен известному для системы Ti-C эффекту капиллярного растекания [10]. Из элементарных соображений нетрудно рассчитать относительную плотность исходной смеси, при которой объем пор в образце равен объемному содержанию титана V_{Ti} :

$$\Delta_{opt} = 1/(1 + V_{Ti}), \quad (1)$$

где Δ_{opt} — искомая, оптимальная для растекания титана плотность образца ($\Delta = 1 - \Pi$, Π — пористость). Для состава $3\text{Ti} + 2\text{BN}$ получаем значение $\Delta_{opt} = 0,63$, которое хорошо совпадает с максимумом зависимости скорости горения от плотности (см. рис. 5). Когда относительная плотность исходной смеси превышает это критическое значение, капиллярное растекание не происходит до конца и часть титана остается в виде крупных капель, что приводит к снижению скорости горения (это характерно и для безгазовых систем [11, 12]). В то же время затухание реакции горения в вакууме и отмеченное выделение газообразного азота из образца заставляют предположить, что газофазные процессы играют определенную роль в механизме горения при низких давлениях инертного газа.

Иной механизм горения следует из экспериментальных данных для системы $\text{Ti}-\text{Si}_3\text{N}_4$. В этой системе температура разложения нитрида (2100 К) ниже максимальной температуры горения (2403 К), поэтому в процессе СВС азот частично переходит в газовую фазу. Однако газообразный азот не успевает покинуть образец, так как немедленно вступает в реакцию с титаном. Как видно из экспериментальных результатов (малая потеря массы, слабое пламя, незначительная зависимость скорости горения от давления аргона, отсутствие расширения образца при горении), скорость реагирования азота с титаном достаточно высока для того, чтобы практически весь газифицировавшийся азот остался в образце. Таким образом, данная система представляет собой новую разновидность СВС, которая не может быть целиком отнесена ни к безгазовым, ни к фильтрационным процессам. По-видимому, механизм горения этой системы включает в себя как безгазовые стадии (растворение нитрида кремния в титане, слияние расплавов титана и кремния), так и реакцию газообразного азота с твердым или жидким титаном. Расчет оптимального условия растекания по формуле (1) дает значение $\Delta_{opt} = 0,60$, реально же максимум скорости наблюдается при $\Delta_{opt} = 0,47 \div 0,52$. Возможно, это связано с тем, что с увеличением плотности смеси затрудняется фильтрация газообразного реагента наружу из пор образца.

В заключение необходимо пояснить необычную особенность зависимости скорости горения от размера частиц титана. Как видно из рис. 6, скорость горения мелкой фракции титанового порошка оказывается ниже, чем

крупных фракций. Этот факт указывает на то, что скорость горения зависит не только от среднего размера частиц реагента, но и от распределения частиц по размерам. Действительно, мелкая фракция титана характеризуется более широким разбросом размеров ($0 \div 60$ мкм), в то время как крупные фракции близки к монодисперсному составу. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее для системы $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ni}$ [12]. Эта особенность объясняется, по-видимому, тем, что при использовании полидисперсного порошка в зоне горения сначала реагируют самые мелкие частицы, а крупные выступают в роли инертного разбавителя. В результате реакционная зона волны горения расширяется, а скорость горения уменьшается. При достаточно большом разбросе частиц по размерам волна горения распространяется за счет сгорания тонкодисперсной составляющей, а окончание реакции грубодисперсной фракции происходит за волной горения и она не вносит вклада в скорость распространения фронта в соответствии с моделью волны горения второго рода.

Авторы искренне признательны А. Г. Мержанову за полезное обсуждение и поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 336–339.
2. Merzhanov A. G. Combustion processes that synthesize materials // J. Mater. Proces. Techn. 1996. N 56. P. 222–241.
3. Bhaduri S., Bhaduri S. B., Zhou E. Auto ignition synthesis and consolidation of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ nano/nano composite powders // J. Mater. Res. 1998. V. 13(1). P. 156–165.
4. Grigoryan H. E., Rogachev A. S., and Sytschev A. E. Gasless combustion in the $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$ system // Intern. J. of SHS. 1997. V. 5, N 1. P. 29–39.
5. Grigoryan H. E., Rogachev A. S., Ponomarev V. I., and Levashov E. A. The product structure formation at gasless combustion in the $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$ system // Intern. J. of SHS. 1998. V. 7, N 4. P. 507–516.
6. Amosov A. P., Bichurov G. V., Bolshova N. F., et al. Azides as reagents in SHS processes // Intern. J. of SHS. 1992. V. 1, N 2. P. 239–245.

7. **Gutmamas E. Y.** Materials with fine microstructures by advanced powder metallurgy // *Prog. Mater. Sci.* 1990. N 34. P. 261–366.
8. **Gotman I., Travitsky N. A., Gutmamas E. Y.** Dense in situ TiB_2/TiN and TiB_2/TiC ceramic matrix composites: reactive synthesis and properties // *Mater. Sci. Eng.* 1998. V. A224. P. 127–137.
9. **Ryuichi Tomoshige, Akio Murayama, and Toru Matsushita.** Production of $\text{TiB}_2\text{—TiN}$ composites by combustion synthesis and their properties // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. V. 80, N 3. P. 761–764.
10. **Шкиро В. М., Боровинская И. П.** Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // *Физика горения и взрыва.* 1976. Т. 12, № 6. С. 945–948.
11. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С.** Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // *Физика горения и взрыва.* 1978. Т. 14, № 5. С. 26–33.
12. **Рогачёв А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В.** Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // *Физика горения и взрыва.* 1988. Т. 24, № 6. С. 86–93.

*Поступила в редакцию 25/XII 1999 г.,
в окончательном варианте — 30/VI 2000 г.*
