

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №1-2, 2005** Химический журнал Армении

УДК 536.46 : 546.281.261

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ BN-B₄C
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

Г. Л. ХАЧАТРЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2004

Изучены возможности синтеза композиционных порошков BN-B₄C в режиме горения. Выявлено, что данный композит не может быть получен непосредственно из элементов. С этой целью использовался метод активированного горения, при котором в качестве активного компонента использовались неорганический окислитель и меламин (играющий роль карбидизирующего и азотирующего агента). Установлено, что плотность исходного образца оказывает решающее воздействие на параметры горения, а также на состав получаемых продуктов. Продукты сгорания подвергались рентгенофазовому, химическому и микроскопическому анализам. Оценено влияние газифицирующихся компонентов на средний характерный размер частиц продукта.

Рис. 7, библи. ссылок 3.

С 90-х годов прошлого века значительно расширились области применения нитрида бора в различных областях современной техники благодаря его неординарным химическим, механическим, оптическим и электрическим свойствам. Указанные свойства сохраняются в широком температурном диапазоне, где нитрид бора проявляет высокую стойкость (в инертном и восстановительном средах – до 1800, в вакууме – до 1400 и в окислительной среде – до 1100°C).

Карбид бора относится к числу самых твердых веществ по шкале Мооса: располагается после алмаза и кубического нитрида бора. При температуре 1300°C его твердость больше, чем у алмаза, и при этом он обладает высокой стойкостью. Можно ожидать, что сочетание нитрида и карбида бора (в виде композита BN-B₄C) позволит совместить также их физико-механические и химические свойства. Композит BN-B₄C выделяется своими термоизоляционными и термостойкими свойствами, благодаря чему он может выдержать прямое воздействие жидких

металлов, солей и сплавов [1]. Благодаря этому композит BN-B₄C широко применяется для изготовления электроизоляторов, пленок, термостойких прокладок и т.д. [1-3].

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления. Для осуществления реакции из заранее хорошо смешанной смеси порошков изготавливаются цилиндрические образцы диаметром 20-55 мм, высотой 40-50 мм, относительной плотностью 0,3-0,4 и инициируется горение в азоте или аргоне при давлении от 10 до 70 атм. Для приготовления исходной шихты применялись: полиборид магния (MgB₁₂) с размером частиц менее 25 мкм (для 50%: $\mu_{\text{MgB}_{12}} < 5$ мкм), аморфный бор (характеристические размеры частиц меньше 8 мкм (для 50%: $\mu_{\text{B}} < 2,3$ мкм), порошкообразный политетрафторэтилен ((C₂F₄)_n) марки “ФТ-4”, порошкообразный меламин (C₃H₆N₆) и нитрат аммония. Максимальные температуры горения (T_г) измерялись вольфрам-рениевой термопарой толщиной 0,1 мм. Среднее значение линейной скорости горения (U_г) определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Горение образца инициировалось с верхнего торца с помощью вольфрамовой спирали. Сгоревшие образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Результаты и их обсуждение

Известно, что нитрид бора можно получить при непосредственном взаимодействии элементов. Согласно термодинамическим расчетам, при взаимодействии бора с азотом развиваются высокие адиабатические температуры горения (>3000°C), превосходящие температуру диссоциации нитрида бора (T_{дис.} = 2500°C). Очевидно, что при таких условиях синтез нитрида бора практически невозможен. Для снижения температуры горения применялся метод термического разбавления. В качестве разбавителя применялся нитрид бора, которой и является конечным продуктом.

В отличие от системы B-N₂, взаимодействие между бором и углеродом характеризуется слабой экзотермичностью, что не обеспечивает самораспространяющийся режим протекания реакции горения. В этом случае максимальная адиабатическая температура горения не превосходит 600°C. Можно предположить, что, совмещая реакции B+N₂ и B+C, можно получить композит BN-B₄C, где вторая реакция осуществляется за счет тепла первой, поскольку она имеет большую экзотермичность.

Термодинамические анализы, проведенные в системе В-N-C, показали, что большие количества азота приводят к азотированию карбида бора, в результате чего образуется нитрид бора и свободная сажа. Согласно тем же анализам, взаимодействие карбида бора с азотом также высокоэзотермичное, и адиабатическая температура горения превышает 2800°C. Эти данные были подтверждены экспериментально: при азотировании смеси В-nC образовались только нитрид бора и свободная сажа. Как показали химические анализы, конечные продукты содержат столько связанного азота, сколько соответствует полному азотированию бора. Карбид бора не образуется в широких диапазонах температуры и скорости горения. Параметры горения изменялись с помощью изменения давления, диаметра образца, содержания разбавителя и т.д.

Чтобы контролировать количество проникающего в пористый образец азота (фильтрация), проводились эксперименты, в которых вместо азота была применена газовая смесь Ar/N_2 . Однако, как показали эксперименты, таким путем также невозможно получить композит BN-B₄C.

Другой подход для решения задачи – это применение азотсодержащего органического вещества. Для уточнения этого предположения проводился предварительный термодинамический анализ для выяснения возможности горения в системах В(применился в виде MgB_{12})-C_xH_yN_z (C_xH_yN_z – меламина, уротропин, дициандиамида и т.д.) и получения целевого композита. Основываясь на эти расчеты, в качестве наиболее подходящего реагента был выбран меламин. При использовании последнего в качестве карбидизирующего и азотирующего реагента в исходную смесь было также введено некоторое количество нитрата аммония, что обеспечивало высокие температуры и благоприятствовало образованию нужного композита.

Предварительные эксперименты подтвердили правомерность подобного подхода. С помощью химического и рентгенофазового анализов продуктов сгорания было показано, что конечный продукт представляет собой смесь карбида и нитрида бора. Причем на поперечных обломках образцов четко прослеживается слоистая структура (поочередное расположение черных и белых слоев), и каждый слой имеет толщину порядка 0,5-2 мм. Толщины и взаимное расположение этих слоев в значительной степени определяются плотностью исходного образца.

Чтобы оценить влияние нитрата аммония, изучались закономерности горения образцов с различными содержаниями этого вещества (рис.1). Как видно от рисунка, с повышением количества нитрата аммония температура горения медленно повышается, а скорость горения имеет тенденцию быстрого нарастания. Такое воздействие про-

тора позволяет представить приблизительный механизм горения. Выяснилось, что нитрат аммония оказывает двойное воздействие.

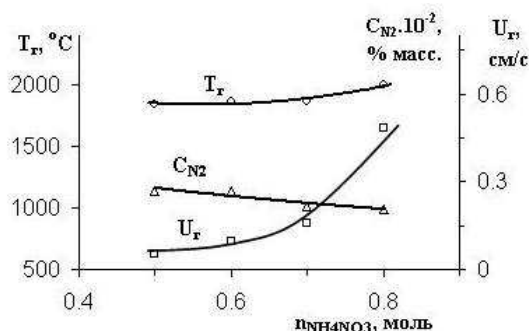


Рис. 1. Зависимость параметров горения системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + n\text{NH}_4\text{NO}_3$ от количества нитрата при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

Во-первых, при взаимодействии избытка меламина с нитратом аммония выделяется большое количество тепла, которое нагревает образец, и дальнейший процесс карбидизации и азотирования бора протекает в предварительно подогретом образце. Одновременно оставшийся меламина разлагается, выделяя азот (аммиак), благодаря чему процесс протекает по схеме твердое+газ. Низкотемпературное разложение меламина четко регистрируется на профилях горения (рис. 2).

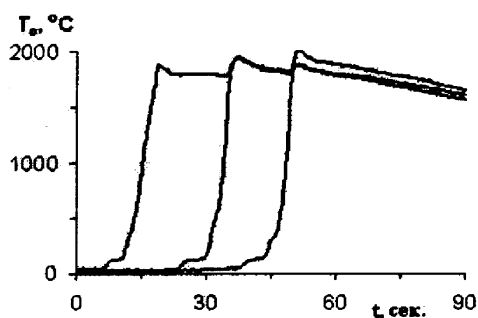


Рис. 2. Температурные профили сгорания системы $\text{MgB}_{12} - 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

В качестве доказательства вышеуказанной очередности протекания процесса можно отметить появление предела горения при повышении плотности: при больших плотностях газификация меламина затрудняется, поэтому инициировать процесс горения при высоких плотностях не удастся.

Проведенные исследования показали, что при малых количествах нитрата аммония горение не инициируется, а большие количества нежелательны, поскольку процесс протекает очень бурно и давление резко повышается. Поэтому на основе экспериментальных данных было выбрано определенное оптимальное количество нитрата аммония.

Оценка влияния плотности исходного образца проводилась на основе исследования зависимостей параметров горения от плотности образца. Согласно экспериментам, повышение плотности оказывает отрицательное воздействие на однородность конечных продуктов: в них начинает доминировать черная фракция, а на поперечных обломках образцов видны черные кружки. В отличие от этого при малых плотностях получается довольно однородный белый продукт. При постепенном повышении плотности появляется предел горения (рис. 3).

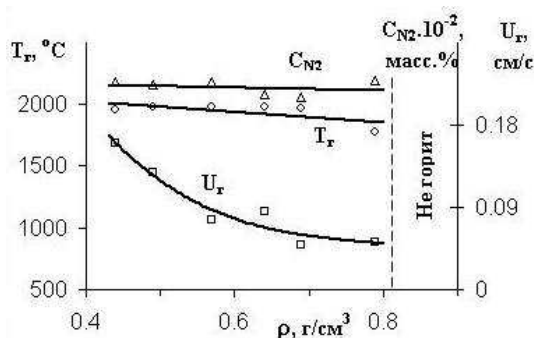


Рис. 3. Зависимость параметров горения системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 0,5\text{NH}_4\text{O}_3$ от плотности исходной таблетки при $P_{\text{At}} = 25 \text{ атм.}$

Чтобы выявить соотношение фаз в пределах каждого слоя, они бережно разделялись друг от друга и подвергались рентгенофазовому анализу. Согласно полученным данным, белый слой содержит смесь BN и B_4C (рис. 4а), черный слой содержал только нитрид бора (рис. 4б), а рефлексy, соответствующие карбиду бора, полностью отсутствовали. В этом случае черный цвет, по-видимому, обусловлен наличием свободного углерода (в виде сажи).

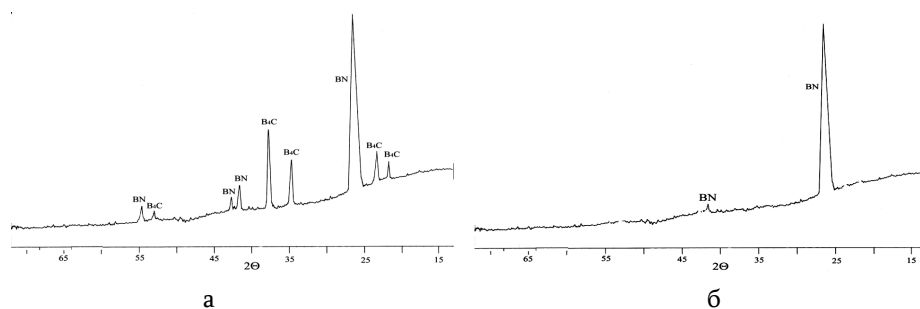


Рис. 4. Рентгенограммы продукта сгорания системы $\text{MgB}_{12} + 0,8\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 0,5\text{NH}_4\text{O}_3$: а) белый слой; б) черный слой.

Согласно рентгенофазовому анализу, выбросы, сопровождающие горение (в основном образуются перед фронтом горения), содержат меламина, нитрид бора с большим содержанием бора ($\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$) и свободный бор. Как показали рентгенофазовые анализы закаленных

образцов, в промежуточных стадиях в основном образуются оксид магния, нитрид бора с большим содержанием бора, малые количества карбидов бора ($(B_{0.9}C_{0.1})_{45.7}$, $B_{13}C$), свободный бор, а также некоторое количество нитрида бора (рис. 5). Следовательно, можно предположить, что азотирование бора начинается во фронте горения и заканчивается в зоне вторичного структурообразования. На этом этапе образуется также карбид бора.

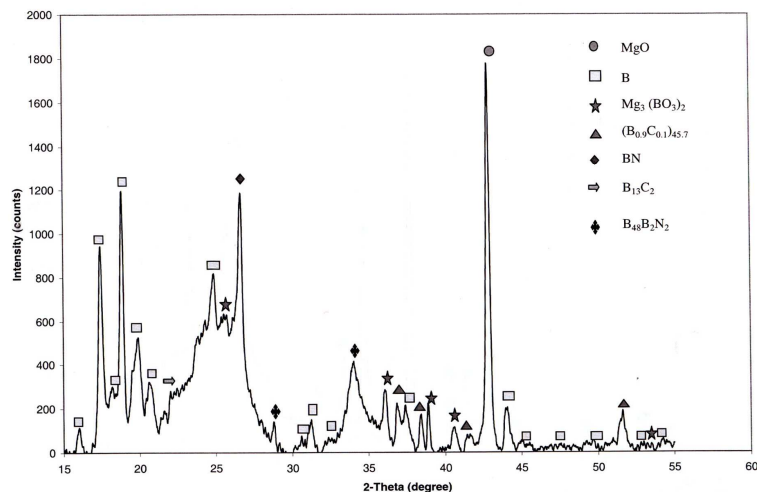


Рис. 5. Рентгенограмма закаленного продукта сгорания системы $MgB_{12}+0.8C_3H_6N_6+0.5NH_4O_3$.

Согласно микроскопическим анализам, в белых слоях присутствуют четко выраженные ромбоэдрические кристаллы (по всей вероятности, B_4C , поскольку нитрид бора имеет слоистую структуру и гексагонален), которые окружены более мелкими зернами (рис. 6).

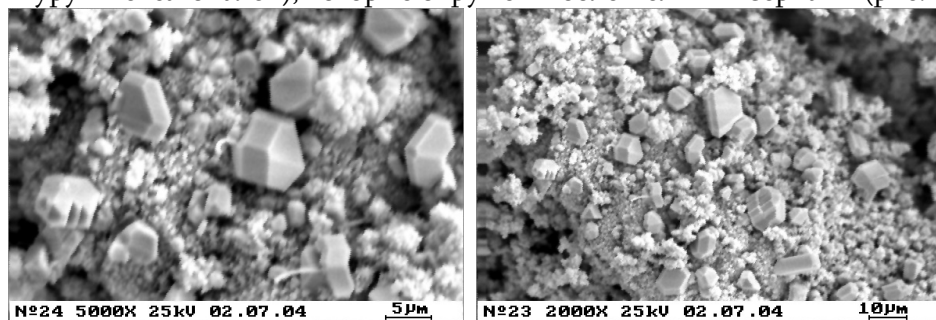


Рис. 6. Микроструктура продукта сгорания системы $MgB_{12}+0.8C_3H_6N_6+0.5NH_4O_3$ (белый слой).

Согласно вышеупомянутому механизму горения и фазообразования, повышение давления аргона должно оказать благоприятное воздействие на процесс горения, поскольку оно препятствует удалению

продуктов разложения меламина. Это предположение было подтверждено экспериментально, согласно которому, при повышении давления скорость горения увеличивается, а температура почти не изменяется (рис. 7). Учитывая изменения параметров горения и качественный состав получаемых продуктов, дальнейшие опыты проводились при давлении аргона 25 атм.

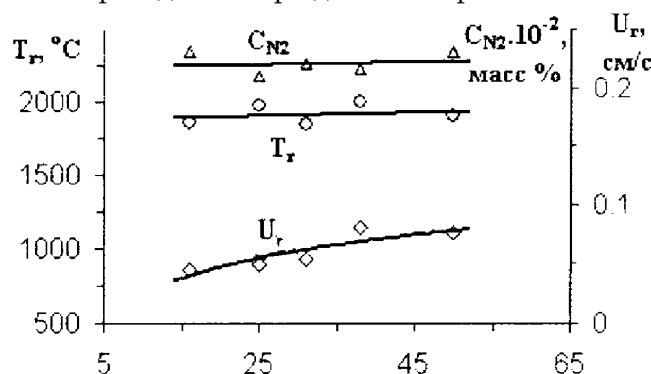


Рис. 7. Зависимость параметров горения системы $MgB_{12} + 0,8C_3H_6N_6 + 0,5NH_4O_3$ и количества связанного азота от давления аргона.

Чтобы выяснить роль азота из меламина и нитрата аммония, проводились некоторые эксперименты, в которых исключалась возможность участия азота от нитрата аммония. Для этого нитрат аммония был заменен смесью $Mg-(C_2F_4)_n$, которая вводилась в исходную смесь в таком количестве, чтобы обеспечить выделение такого же количества тепла, сколько выделялось в случае взаимодействия нитрата с меламином. Следует подчеркнуть, что при этом количество введенной смеси (по массовому проценту) не должно превышать количество для случая нитрата аммония. В случае использования смеси $Mg-(C_2F_4)_n$ композит BN- B_4C не получается. Аналогичный результат был получен и при замене меламина на уротропин. Проведенные эксперименты позволили заключить, что азот, входящий в состав меламина и нитрата аммония, действуют совместно.

Таким образом, мы пришли к следующим выводам. Синтез композита BN- B_4C при непосредственном взаимодействии элементов невозможен. При сгорании смеси B+C в атмосфере азота образуется только нитрид бора. При использовании меламина в качестве источника углерода и азота горение не инициируется. Это возможно осуществить только при введении нитрата аммония в исходную смесь. Установлено, что для синтеза керамических композиционных порошков BN- B_4C необходимо участие в процессе азотирования азота как от меламина, так и нитрата аммония. При применении органических реагентов они сначала разлагаются и газифицируются, а затем образовавшиеся газы взаимодействуют с бором, приводя к образованию нитрида и карбида

бора. Определены оптимальные условия синтеза целевых композиционных материалов по составу исходной шихты и давлению инертного газа.

BN-B₄C ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

Հ. Լ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են այրման ռեժիմում բորի նիտրիդ – բորի կարբիդ կոմպոզիցիոն նյութի ստացման հնարավորությունները: Հաստատվել է, որ այրման ռեժիմում նշված կոմպոզիտը հնարավոր չէ ստանալ տարրերի անմիջական փոխազդեցության միջոցով: Օգտագործվել է ակտիվացված այրման եղանակը, որի դեպքում որպես ակտիվ բաղադրիչ օգտագործվել է թթվածին պարունակող անօրգանական հավելանյութ, իսկ որպես կարբիդացնող և ազոտացնող բաղադրիչ՝ մելամինը: Հաստատվել է, որ ելային նմուշների խտությունը մեծ ազդեցություն է ունենում այրման պարամետրերի ու ստացվող վերջանյութերի բաղադրության վրա: Այրման վերջանյութերը ենթարկվել են ռենտգենաֆազ, քիմիական, միկրոսկոպիկ անալիզների: Գնահատվել է վերջանյութերի մասնիկների միջին բնութագրական չափսի վրա գազաֆիկացվող բաղադրիչների ազդեցությունը:

COMBUSTION SYNTHESIS OF BN-B₄C COMPOSITE CERAMIC MATERIALS

H. L. KHACHATRYAN

The possibilities for synthesizing the BN-B₄C composite under the combustion mode are studied. It is revealed that this composite can not be obtained by immediate interaction between elements. For this purpose activated combustion approach is applied involving an inorganic oxidizer as an active component and melamine as an agent for carbidization and nitridation. It is established that the sample's density is of crucial importance in combustion parameters, as well as in the composition of products obtained. The products are subjected to X-ray, chemical and microscopic examinations. The influence of gasifying components on the average characteristic particle size of products is also estimated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Самсонов Г.В., Ерошенко А.И., Островерхов В.И., Крат В.А., Дубовик Т.В. // Порошковая металлургия, 1972, т.12, №12, с.46.
- [2] Kalss W., Haubner R., Lux B. // Int. J. of Refrac. Met.& Hard Mat., 1998, v.16, p.233.
- [3] Weissenbacher R., Haubner R. // Int. J. of Refrac. Met.& Hard Mat., 2002, v.20, p.135.