

**ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ В-TiN  
И СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ BN-TiB<sub>2</sub>**

**Х. В. МАНУКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 2005

Изучено взаимодействие в системе В-TiN в режиме горения. Выявлены закономерности горения в условиях термической активации процесса. Показано, что параметры горения, фазовый состав и микроструктура конечных продуктов находятся в сильной зависимости от состава исходной смеси и газовой атмосферы, давления реагирующего газа и плотности исходных образцов. Выявлены оптимальные условия синтеза композиционных порошков BN-TiB<sub>2</sub> с различным содержанием нитрида бора.

Рис. 6, библи. ссылок 3.

За последние годы внимание исследователей все больше привлекает новый тип безгазового горения (например, СВС в системах TiO<sub>2</sub>-Al, Ti-BN, Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [1-3], одна из основных особенностей которого заключается в следующем: хотя исходные реагенты и конечные продукты присутствуют в зоне горения в твердом или жидком состояниях, однако по ходу горения происходит обмен газовым реагентом (кислород или азот) между твердыми компонентами. Это представляет особый интерес также с точки зрения образования передовой керамики (например, TiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>-TiN, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiN) в одностадийной реакции.

Взаимодействие между порошками бора и TiN также можно отнести к описанному типу безгазового горения. Термодинамический анализ показал, что реакция между бором и TiN в среде аргона приводит к образованию продукта, содержащего TiB<sub>2</sub> и BN. Однако данная реакция способна развивать адиабатическую температуру всего около 1600°C, что значительно ниже температуры плавления бора (2090°C) или температуры диссоциации нитрида титана (3180°C). Очевидно, что твердофазная реакция между бором и нитридом титана не может быть реализована в режиме СВС из-за недостаточной экзотермичности процесса.

Для интенсификации массопереноса в системе В-TiN в данной работе рассматривалась возможность термической активации процесса. Один из подходов к решению указанной проблемы – это использование параллельной реакции, приводящей к образованию тех же целевых продуктов. При выборе такой реакции должны учитываться два критерия: а) величина теплового эффекта и б) отсутствие какого-либо твердого побочного продукта. С этой точки зрения была выбрана реакция  $B+0,5N_2$  ( $\Delta H=-250,5$  кДж/моль).

Настоящая работа посвящена выявлению возможности одностадийного синтеза композиционных порошков BN-TiB<sub>2</sub> при взаимодействии в системе В-TiN-N<sub>2</sub> в режиме горения, изучению зависимости основных параметров горения (температура и скорость) от плотности и состава исходной смеси и газовой среды, давления азота и т. п.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления в среде аргона или азота (чистота 99,5%). В качестве исходных реагентов использовались следующие порошки: аморфный бор марки “В-99” с размером частиц менее 5 мкм и TiN, синтезированный методом СВС, со средним размером частиц менее 50 мкм. Из порошков изготавливались цилиндрические образцы диаметром 30 мм и относительной плотностью ( $\Delta$ ) от 0,12 до 0,6 от теоретической плотности. Динамические температурные профили и максимальная температура горения ( $T_g$ ) были измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм. Скорость фронта горения ( $U_g$ ) определялась по сигналам нескольких термопар, введенных в образец в различных аксиальных направлениях. Для определения фазового состава продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре “ДРОН 3”. Содержание азота в твердых продуктах определялось химическим анализом. Морфология продуктов сгорания определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа “BS-300”.

### Результаты и обсуждение

**Горение в системе kВ-TiN-N<sub>2</sub>.** Для изучения влияния содержания бора ( $k$ , моль) на параметры горения рассматривалась система kВ-TiN-N<sub>2</sub>. Установлено, что для  $k=1,5$  исходная смесь не поджигается при давлении азота 3 МПа. При увеличении величины  $k$  (в интервале  $1,5 \leq k \leq 4$ ) скорость фронта горения и максимальная температура горения увеличиваются (рис.1). Скорость горения возрастает в 2,5 раза, а максимальная температура горения с 2200 до 2300°C. Такое поведение можно связать с азотированием бора. Дальнейшее увеличение величины  $k$  приводит к росту температуры горения до 2420°C, а скорость горения уменьшается в 1,3 раза. Такой неадекватный характер изменения  $U_g$  можно объяснить ухудшением условий фильтрации азота.

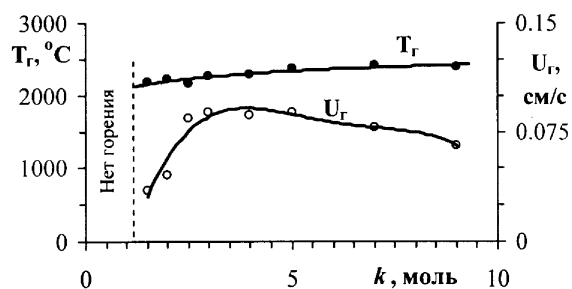


Рис. 1. Зависимости параметров горения ( $T_g$ ,  $U_g$ ) от величины  $k$  для системы  $kB-TiN-N_2$  при давлении азота 3 МПа.

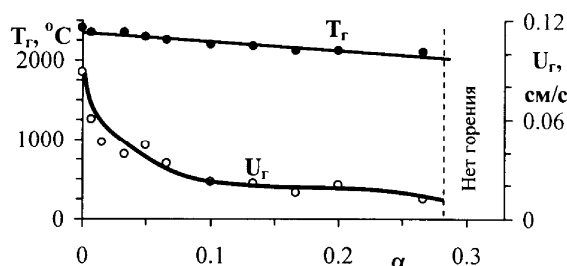


Рис. 2. Зависимости параметров горения ( $T_g$ ,  $U_g$ ) от величины  $\alpha$  для системы  $5B-TiN-\alpha Al/N_2$  при суммарном давлении газов 3 МПа.

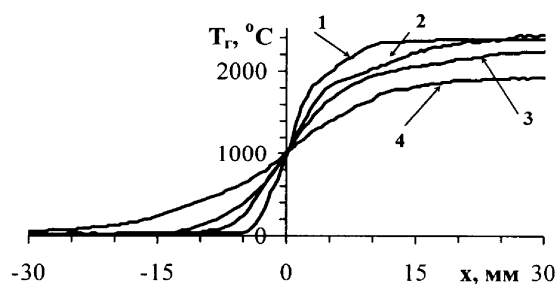


Рис. 3. Температурные профили по координате ( $x$ ) фронта горения для системы  $5B-TiN-(Al/N_2)$  при суммарном давлении газов 3 МПа: 1)  $\alpha = 0$ ; 2)  $\alpha = 0,033$ ; 3)  $\alpha = 0,1$ ; 4)  $\alpha = 0,2$

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт горения содержит нитриды бора и титана (со следами  $TiB_2$ ), при содержании в исходной смеси 1,5 моля бора. С увеличением содержания бора в исходной смеси на рентгенограммах интенсивности пиков, характерных для  $TiB_2$  и  $BN$ , возрастают. В то же время регистрировалось уменьшение интенсивности пиков, характерных для нитрида титана. Визуальные наблюдения поперечных изломов реагировавших образцов выявили, что продукт, полученный в случае  $k > 5$ , имеет темные поверхностные участки толщиной приблизительно 5 мм, которые содержат значительные количества непрореагировавшего  $TiN$ . При этом сердцевина образца была белой с незначительным содержанием непрореагировавшего  $TiN$ .

Кроме вышеуказанных исследований, была проведена серия экспериментов по выявлению влияния состава газовой атмосферы на параметры горения и

состав продуктов. На рис. 2 представлена зависимость параметров горения смеси 5В-TiN от отношения давления газов ( $\alpha = P_{Ar}/P_{N_2}$ ) при суммарном давлении 3 МПа. Установлено, что рост величины  $\alpha$  вызывает уменьшение значений обоих параметров горения. В частности, температура горения уменьшается на 300°C, а скорость горения – в 7,5 раза. Был также зарегистрирован верхний предел горения по величине  $\alpha$  (рис. 2). Кроме того, подробный анализ температурных профилей для данной системы показал (рис. 3), что скорость нагрева исходных реагентов в зоне реакции достаточно мала, что не характерно для СВС процессов (40-600°C/s). При этом рост отношения аргон-азот приводит к уменьшению скорости нагрева до 15 раз. Рентгенофазовый и химические анализы показали, что с ростом величины  $\alpha$  в продуктах сгорания уменьшается доля непрореагировавшего TiN. Предполагается, что с ростом  $\alpha$  азот проникает в зону реакции более медленно в связи с возникновением диффузионных затруднений в газовой фазе.

**Влияние давления азота и плотности образца на закономерности горения смеси 5В-TiN.** Для того, чтобы объяснять влияние давления азота и плотности образца на основные параметры распространения фронта реакции и фазовый состав продуктов, изучалось горение образцов состава 5В-TiN в среде азота. Установлено, что значения параметров горения уменьшаются по мере роста плотности исходных реагентов и это вызвано затруднением фильтрации азота в реакционную зону. Интересно подчеркнуть, что при определенных значениях относительной плотности исходных таблеток (например, при  $\Delta=0,25$  и выше) горение сопровождается их разрушением. Предполагается, что такое разрушение вызвано удалением азота в результате разложения TiN в волне горения.

Что касается влияния давления азота, то согласно приведенным на рис. 4 результатам, как температура горения, так и скорость фронта горения с ростом давления азота значительно увеличиваются. В частности, температура горения возрастает на 250°C, а скорость фронта горения – в 4 раза. При давлении азота 0,2 МПа и ниже начальная смесь не горит даже при низких значениях относительной плотности ( $\Delta=0,16$ ). С помощью химического анализа выявлено, что рост давления азота приводит к увеличению содержания азота в продуктах сгорания от 25,4 до 31,3 масс. %.

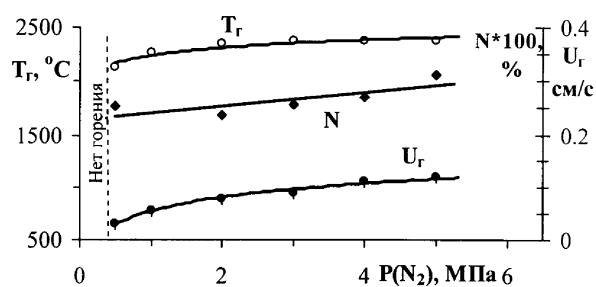


Рис. 4. Зависимость параметров горения ( $T_g$ ,  $U_g$ ) и содержания азота ( $N$ ) от давления азота для системы 5B-TiN при относительной плотности образца  $\Delta=0,16$ .

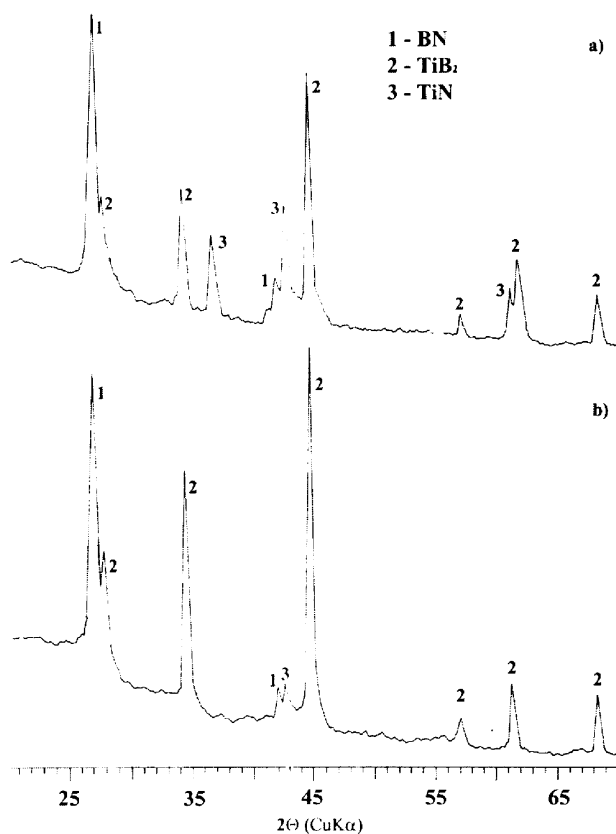


Рис. 5. Рентгенограммы образцов, сгоревших при давлениях азота 5 (а) and 0,5 (б) МПа

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) свидетельствуют о том, что образцы, сгоревшие при высоких давлениях, содержат  $TiB_2$ , BN и значительные количества непрореагировавшего TiN. Наличие TiN можно объяснить более благоприятными условиями для азотирования бора при высоких давлениях азота (3 МПа и более), в результате чего часть TiN остается в продукте из-за нехватки бора. С другой стороны, при более низких давлениях азота (0,5-3 МПа) количество TiN в сгоревших образцах существенно уменьшается. Очевидно, что в этом случае роль фильтрации азота из газовой среды менее существенна и

присутствующий в исходной смеси TiN практически полностью взаимодействует с бором.

Характерные микрофотографии продуктов, полученных при сгорании смеси 5B-TiN в среде азота, приведены на рис. 6. Можно заметить, что продукты сгорания, полученные в оптимальных условиях, имеют зернистую структуру с размером частиц менее 3 мкм.

Основываясь на полученных данных можно заключить, что горение системы  $kB-TiN-N_2$  при низких давлениях азота (ниже 3 МПа) сопровождается формированием композита BN-TiB<sub>2</sub>, содержащего 45-65 масс.% BN.

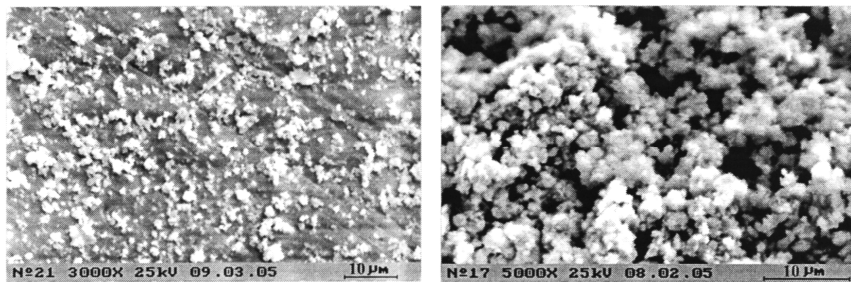


Рис. 6. Микроструктура продуктов сгорания системы 5B-TiN в азоте при  $P(N_2)=0,5$  МПа;  $\Delta=0,16$ .

Исходя из вышеизложенного мы приходим к следующим выводам. Самораспространяющийся режим взаимодействия в системе B-TiN возможен в случае термической активации исходной смеси. Скорость распространения фронта реакции и максимальная температура горения, а также фазовый состав и микроструктура продуктов в системе  $kB-TiN-N$  находятся в тесной зависимости от состава исходной смеси и газовой атмосферы, плотности исходных таблеток и давления газа. В изученных условиях возможен синтез композиционных порошков BN-TiB<sub>2</sub>. Определены оптимальные условия синтеза этих порошков с различным содержанием нитрида бора.

Работа выполнена при частичной поддержке двухстороннего гранта CRDF#12047/NFSAT#123-02.

**ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՅՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ B-TiN ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ  
ԱՅՐՈՒՄԸ ԵՎ BN-TiB<sub>2</sub> ԿՈՄՊՈԶԻՏԻՈՆ ՓՈՇԽՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

**Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ**

Այրման ռեժիմում հետազոտվել է ջերմային ակտիվացման պայմաններում բորի և տիտանի նիտրիդի փոխազդեցությունը: Բացահայտվել են B-TiN-N<sub>2</sub> համակարգի այրման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ այրման պարամետրերը, վերջանյութերի ֆազային բաղադրությունը և միկրոկառուցվածքը կարելի է կարգավորել փոփոխելով էլային խառնուրդի և գազային միջավայրի բաղադրությունը, հետազոտվող նմուշների խտությունը և ռեակցիոն զազի ճնշումը: Հետազոտման արդյունքում գտնվել են այրման ռեժիմում բորի նիտրիդի տարբեր պարունակությամբ BN-TiB<sub>2</sub> կոմպոզիցոն նյութերի ստացման օպտիմալ պայմանները:

**THERMALLY ACTIVATED COMBUSTION OF B-TiN SYSTEM  
AND SYNTHESIS OF BN-TiB<sub>2</sub> COMPOSITE POWDERS**

**Kh.V. MANUKYAN**

Interaction in the B-TiN system under the thermally activated combustion mode was investigated. Combustion laws for the B-TiN-N<sub>2</sub> system were revealed. It was shown that combustion parameters, phase composition and microstructure of final products are strongly dependent on composition of initial mixture and gas atmosphere, density of the initial samples and reactive gas pressure. Optimum conditions for synthesizing BN-TiB<sub>2</sub> composite powders with various content of BN were revealed.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Olevsky F., Mogilevsky P., Gutmanas E.Y., Gotman I. // Metall. Mater. Trans., 1996, v. 27A, p. 2071.*
- [2] *Gotman I., Gutmanas E.Y. // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №1, p.23.*
- [3] *Gao W.B., Shen W.P., Ge C.C., Grigoryan E.H., Sytschev A.E., Rogachev A.S. // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №1, p. 105.*