

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 44 – 49

## COMPOSITES BASED ON TITANIUM NITRIDE PREPARED BY SHS IN CONDITION OF HIGH PRESSURE NITROGEN

A. N. Alipbaev, R. G. Abdulkarimova, Zh. Kørkembay,  
S. M. Fomenko, V. E. Zarko, Z. A. Mansurov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: amanbol-87@mail.ru

**Keywords:** nitrides, combustion, pressure, thermocouple, composites.

**Abstract.** The article was investigated the recovery processes aluminothermic solid combustion mode under a nitrogen atmosphere in the setup of high pressure to obtain nitride composites. The properties of the synthesis products were obtained at various nitrogen pressures. Nowadays titanium nitride and its composite materials are

widely used. But there are some ways to obtain these materials (burning titanium samples in special reactors in a nitrogen atmosphere at a pressure of 100 atm.). Nitrides can synthesis under conditions of high pressure nitrogen. The samples were performed on cylindrical samples with a diameter of 2 cm and a height of 4 cm, manufactured by compression of powder mixtures with the addition of silica sol. Experiments were conducted on a high-pressure setup and in order to control measuring temperature data SH-synthesis processes were used computer setting temperatures's desk. The raw material powders were thoroughly mixed in air. Then the samples were loaded into a cylindrical mold, and was prepared by pressing. Experiments were carried out in a high pressure reactor, where samples were heat up to a temperature of 950 - 1000 ° C by the autoignition. The obtained results were shown that the SHS process in multicomponent systems in nitrogen atmosphere under a high pressure let you receive nitride composite materials have not only high fire resistance, but also high strength characteristics.

УДК 666.76.666.9.043.2

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

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

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** нитриды, горение, давление, термопара, композиты.

**Аннотация.** В работе исследованы процессы алюмотермического восстановления 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. Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм.) не могут удовлетворять всем запросам современной техники. СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема. Эксперименты проводились на исследовательской установке высокого давления. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Исходный порошок тщательно перемешивали на воздухе. Затем загружали в цилиндрическую пресс-форму и методом прессования приготавливали образцы. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления, где в процессе нагрева до температуры 950–1000°C происходило самовоспламенение образцов. Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридсодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

**Введение.** Композиционные материалы, на основе тугоплавких соединений – это материалы в которых весьма заинтересовано современное материаловедение, благодаря таким свойствам, как высокая вязкость разрушения, повышенная термостойкость и высокая износостойкость. Кроме того, большое количество научных исследований в последнее время посвящено нанокристаллическим тугоплавким материалам, в связи с так называемым размерным эффектом, который позволяет повышать технологические свойства в несколько раз [1-5]. Поэтому особое внимание уделяется именно наноразмерным композиционным материалам, на основе тугоплавких соединений. Методом, который позволяет получать композиции на основе нитридов, карбидов и карбонитридов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием неорганических азидов (СВС-Аз) и галоидных солей. Перспективы его использования обусловлены простотой технологического оборудования, небольшой продолжительностью, экономичностью процесса и высокой степенью чистоты целевых продуктов, что главным образом сказывается на физико-химических и механических свойствах конечного изделия [6-10].

Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых

образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм.) не могут удовлетворять всем запросам современной техники. [11-13]. Нитриды и лигатуры на их основе нашли применение как источники азота при выплавке перспективных высокоазотистых сталей [14-16]. Наиболее высокопроизводительным и экономичным способом получения нитридов переходных металлов IV-VI групп является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [17, 18], в основе которого лежит экзотермическая реакция горения металлических порошков в атмосфере азота. В последние годы возник интерес к проблеме влияния наноструктурированности исходных реагентов, достигаемой с помощью механоактивации (МА) в высокоэнергетических активаторах, на параметры СВС и структурно-фазовое состояние продуктов [19]. Актуальной задачей получения высокотемпературной нитридной керамики при высоких давлениях реагирующего азота входит не только синтез соединений, но также и формирование структуры материала, его геометрической формы [20]. В работе приведены результаты исследований некоторых особенностей образования нитрид титана композитов в прессованных образцах в системе Al – TiO<sub>2</sub> – C при различных давлениях азота.

### Экспериментальная часть

СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема. Эксперименты проводились на исследовательской установке высокого давления. Основным элементом служит корпус реактора, выполненный из толстостенной стали емкостью 45 литров, снабженный верхней и нижней крышкой. Для термодарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL».

### Результаты и обсуждение

Тщательно перемешиваем на воздухе исходной порошок. Загружали цилиндрическую прессформу и методом прессования приготавливали образцы. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления, где в процессе нагрева до температуры 950–1000 °С происходило самовоспламенение образцов.

Давление азота изменялось от 0 до 20 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице.

Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, % масс.			
	20	25	30	35
Al	20	25	30	35
TiO <sub>2</sub>	65	60	55	50
C	10	10	10	10
Si	5	5	5	5

Важнейшим параметром, влияющим на формирование структуры композита и его физических свойств, является температура горения (рисунок 1). С увеличением давления азота температура горения монотонно убывает. Это обусловлено тем, что тепловыделение экзотермических составов происходит за счет алюмотермического восстановления оксида металла. А с увеличения давления азота теплоотдача образцов увеличивается, что приводит к увеличению теплотерь и снижению температуры горения в системе.

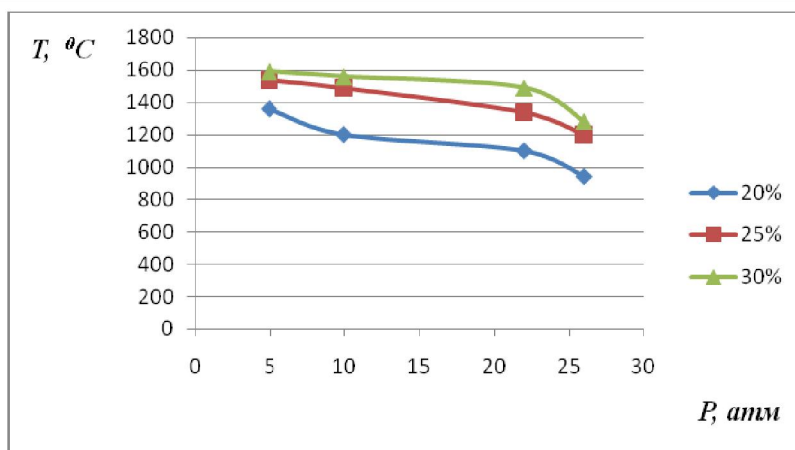


Рисунок 1 – Зависимости температуры горения от давления азота в системе Al – TiO<sub>2</sub> – C – N<sub>2</sub>

Определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсо-держающих композитов. На синтезированных образцах (рисунок 2) определялись пределы прочности на сжатие. Увеличение давления азота и содержания алюминия для всех образцов приводит к возрастанию прочности во всем интервале изменения давления азота

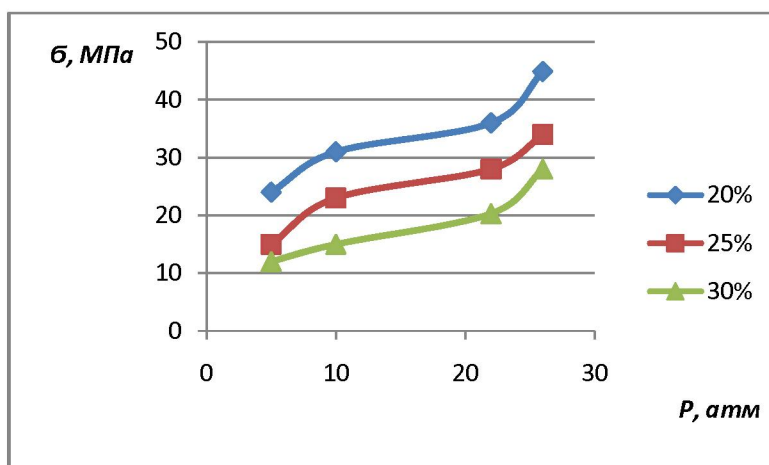


Рисунок 2 – Зависимости прочности образцов от давления азота

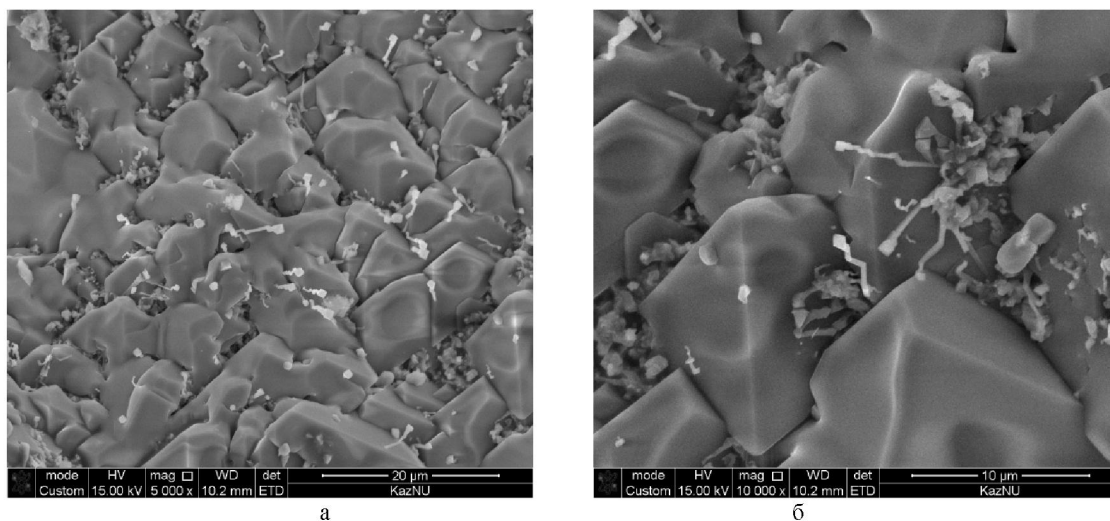


Рисунок 3 – Микроструктура участка поверхностного слоя при различном увеличении:  
а – увеличение в 5000 раз; б – увеличение в 10000 раз

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов показало не только морфологическое отличие структуры композита от поверхности к центру, но и различие в фазовом и химическом составе продуктов синтеза. Микроструктура поверхностного слоя (рисунок 3) представлена в виде угловатых и объемных кристаллов серого цвета предположительно сложных нитридов, размером 5–10 мкм между которыми расположены наноразмерные продолговатые кристаллы ломаной формы силицида титана.

Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридосодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение, 2007. – 1. – 526 с.
- [2] Хусайнова Т.Н., Титова Ю.В. Получение композиции нитридов титана и алюминия методом СВС-Аз из системы «Ti-xAl-Na<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>F» // "Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий" сб. тезисов. – 2014. – 232 с.
- [3] Королев Д.В., Суворов А.К., Суворов К.А., Панов И.А. Механизм синтеза нитрида титана из гидрида методом СВС // Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический журнал. – 2013. – С. 181-182.
- [4] Рапеш Ц. Высокоазотистые стали. – София: Изд-во болгарской АН, 1995. – 286 с.
- [5] Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14. – P. 1779-1786.
- [6] Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – № 72. – С. 157-171.
- [7] Фоменко С.М., Дильмухамбетов Е.Е., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н. Получение нитридосодержащих композитов на основе циркона и оксида кремния в установке высокого давления методом СВС // VIII Международной симпозиум "Физика и химия углеродных материалов". – Алматы, 2014. – С. 360-365.
- [8] Фоменко С.М., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н., Дильмухамбетов Е.Е. Процессы СВС углеродсодержащей оксидной системе при высоких давлениях азота Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. – 2013. – С. 320-329.
- [9] Береснев В.М., Погребняк А.Д., Соболь О.В., Грудничкий В.В., Турбин П.В., Колесников Д.А., Толмачева Г.Н. Структура и свойство твердых покрытий систем (Ti-Zr-Si)N и (Ti-Hf-Si)N, полученных из потоков металлической плазмы // Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 124-129.
- [10] Чумакова Н.Н., Орданьян С.С., Пантелеев И.Б. Керамические композиционные материалы в системе ZrO<sub>2</sub> – ZrN – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 7-11.
- [11] Громов А.А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III–IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе: Дис. ... докт. техн. наук: 05.17.11; 02.00.04. – Томск: Томский политехнический университет, 2007. – 365 с.
- [12] Рипан Р., Четьяну Н. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1971. – Т. 1, 2. – 342 с.
- [13] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. – М., 1972. – С. 366-369.
- [14] Трусов Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана и циркония с применением азидов натрия и комбинаций элементного и оксидного сырья: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.17.– Самара: Самарский государственный университет, 2005. – 174 с.
- [15] Маликова Е.В. Получение керамических материалов методом СВС в системах «Al-O-N», «Ti-O-N», «Zr-O-N»: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2013. – 136 с.
- [16] Орлов Г.И., Виноградов С.В., Миронова Н.В., Чернышев Е.А. // Химическая промышленность. Серия «Элементоорганические соединения и их применение». Обзорная информация. – М., 1989. – 173 с.
- [17] Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
- [18] Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бортничкая Т.С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
- [19] Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: Автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2006. – 167 с.
- [20] Ильин А.П., Толбанова Л.О., Астанкова А.П. Синтез нитридосодержащих керамических материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошкообразными веществами: учебное пособие. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2008. – 214 с.

#### REFERENCES

- [1] Amosov A.P., Bichura G.V. Azide technology SHS micro- and nano nitrides. *M.: Mechanical engineering – 1. 2007*, 526 p. (in Russ.).
- [2] Khusainova T.N., Titov V. *Fundamental Problems of the new materials and technologies. Collection of abstracts. 2014*, 232 p. (in Russ.).

- [3] Korolev D., Suvorov A.K., Suvorov K.A., Panov I.A. *Russia, St. Petersburg State Technological Journal*. **2013**, 181-182. (in Russ.).
- [4] Rashev Ts. High-Carbon Steels. *Sofia: Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences*. **1995**, 286 p. (in Eng.).
- [5] Merzhanov A.G. // *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1779-1786. (in Eng.).
- [6] Sychev A.E., Merzhanov A.G. *Uspehi himii*. **2004**, 72, 157-171. (in Russ.).
- [7] Fomenko S.M., Dilmuhambetov E.E., Mansurov Z.A., Korkembay Zh., Alipbaev A.N. *VIII International Symposium and Physics chemistry of carbon materials in 2014 Almaty*. **2014**, 360-365. (in Russ.).
- [8] Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Korkembay J., Alipbaev A.N., Dilmuhambetov E.E. *Advanced technologies, oborudovanie and analytical systems for materials and nanomaterials*. **2013**, 320-329. (in Russ.).
- [9] Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Grudnitskii V.V., Turbin P.V., Kolesnikov D.A., Tolmachev G.N. *Physical Surface Engineering*. **2010**, 8, 2, 124-129. (in Russ.).
- [10] Chumakov N., Ordanyan S.S., Panteleev I.B. *Refractories and technical ceramics*. **2009**, 7-8, 7-1. (in Russ.).
- [11] Gromov A.A. Laws of processes of nitrides and oxynitrides of elements III-IV groups burning of powders of metals in the air. dis. ... Doctor. Technical Sciences: 05.17.11; 02.00.04. *Tomsk Polytechnic University. Tomsk*, **2007**, 365 p. (in Russ.).
- [12] Ripa R., Chetyanu H. *Inorganic Chemistry. Moscow: Mir*, **1971**, 1,2, 342 p. (in Russ.).
- [13] Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. M.: *Dokl. Akadem. Nauk SSSR*. **1972**, 366-369. (in Russ.).
- [14] Trusov D. Propagating high-temperature synthesis of nitrides of titanium and zirconium with the use of sodium azide and combinations of elemental and oxide materials: Dis. ... Cand. Technical Sciences: 01.04.17. *Samara State University*. **2005**, 174 p. (in Russ.).
- [15] Malikova E. Preparation of ceramic materials by SHS in systems «Al-ON», «Ti-ON», «Zr-ON»: Dis. ... *Candidate of engineering sciences: 05.17.11. Tomsk*, **2013**, 136 p. (in Russ.).
- [16] Orlov G.I., Vinogradov S.V., Mironov N.V., Chernyshev E.A. *Chemical industry. A series of "organometallic compounds and their applications." Overview. Moscow*, **1989**, 173 p. (in Russ.).
- [17] Andrievsky R.A., Spivak I.I. Silicon nitride materials thereof. *M.: Metallurgy*, **1984**, 136 p. (in Russ.).
- [18] Kosolapov Tatyana Andreeva T.V., Bortnitsky T.S. et al. Non-metallic refractory compounds. *M.: Metallurgy*, **1985**. – 22. (in Russ.).
- [19] Dietz A. Oxynitride ceramic materials based on the combustion products of industrial metal powders in the air: *Author. ... Cand. tehn. Sciences: 05.17.11. Tomsk*, **2006**, 167p. (in Russ.).
- [20] Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Astankova A.P. Synthesis of nitride ceramic materials in combustion air mixtures of aluminum nanopowder with powdery substances: a tutorial. *Ed. Tomsk Polytechnic University*. **2008**, 214 p. (in Russ.).

## ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА АЗОТ ГАЗЫ ҚАТЫСЫНДА ӨЖС ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ТИТАН НИТРИДІ НЕГІЗДЕГІ КОМПОЗИТТЕР

А. Н. Әліпбаев, Р. Г. Абдулкаримова, Ж. Көркембай,  
С. М. Фоменко, В. Е. Зарко, З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** нитридтер, жану, қысым, терможұп, композиттер.

**Аннотация.** Жұмыста қатты фазалы жану (ӨЖС) режимінде жоғары қысымдағы азот атмосферасында алюмотермиялық тотықсыздану процесінде нитридті композиттерді зерттеу қарастырылған. Алынған синтез өнімінің қасиеттерін әртүрлі азот қысымымен анықтау. Титан нитрид және оның негізіндегі композитті материалдар заманауи өндірісте кеңінен қолданылады. Бірақ та, оның алынуының қазіргі әдістері (титанды үлгілердің арнайы реакторларда азот ортасында 100 атм. Қысымда жану) заманауи техниканың талаптарын қанағаттандыра алмайды. ӨЖ - синтез жоғары қысымды жағдайда, диаметр 2 және 4 см цилиндрлі үлгілердің ұнтақты қоспаларға кремнезем қосылуы арқылы пресстеліп жүргізілді. Тәжірибелер жоғары қысымды зерттеу қондырғысында жүргізілді. Берілген ӨЖ - синтез процесінің температурасы компьютерлі қондырғыдағы температура регистрациясы көмегімен өлшенді. Бастапқы ұнтақ ауада мұқият араластырылды. Одан кейін қоспаны цилиндрлі пресс-формаға салып, пресстеу әдісімен үлгілер дайындалды. Тәжірибелер жоғары қысымды реакторда жүргізілді, мұнда 950-1000°C температурада үлгілердің өздігінен тұтануы байқалды. ӨЖС процесі көпкомпонентті жүйелердің жоғары қысымда азот ортасында нитридқұрамды композитті материалдар алуға мүмкіндік береді. Нитридқұрамды композитті материалдар жоғары отқа тұрақтылығымен қатар жоғары беріктілік қасиеттерге де ие.

Поступила 03.06.2015г.