

в состав шихты в соотношении – 55,4 и 44,6 мол.%, что соответствует алюмоиттриевому гранату ($3 Y_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3$).

При применении метода SPS удается достигнуть высокой плотности спеченных образцов при более низком содержании оксидов (10 мас.%), чем при жидкофазном спекании.

Это объясняется низким испарением оксидов вследствие высокой скорости прохождения процесса, в отличие от метода свободного жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными добавками. Высокая плотность материалов составов 3 и 7 свидетельствует о полноте прохождения спекания и высокой уплотняемости материала. Плотность SiC-материалов, полученных в данной работе методом SPS без активирующих добавок, относительная плотность составила 88.3%, в то время как для аналогичных материалов, полученных методом свободного спекания, относительная плотность не превышает 80% от теоретической. Этот факт свидетельствует о высокой эффективности SPS-метода. Повышение плотности материала состава 2 подтверждает правильность сформулированного в работе механизма жидкофазного спекания карбида кремния: уплотнение по твердофазному механизму, более полное уплотнение за счёт поворота и скольжения частиц SiC в жидком расплаве, взаимное растворение SiC в оксидном расплаве, массоперенос SiC из расплава в межзеренное пространство трех частиц карбида кремния.

УДК 546.17-39;546.171

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридов

Студент гр. 104611 Гармаза М.А.

Научный руководитель – Жук А.Е.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

В основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошков нитридов лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к ненагретым исходным веществам. В качестве исходных веществ используются металлы (неметаллы) II, III, IV, V, VI, VIII групп периодической системы в смеси с неметаллами. Возможно, также в качестве исходных компонентов систем СВС использовать не только порошки металлов или неметаллов, но также и их соединения.

Процесс СВС характеризуется высокой температурой (2000 – 4000°C) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5 – 15 см/с).

Тепловыделение в зоне реакции и сопровождающий его рост температуры возникают за счет собственных энергетических возможностей исходной системы без использования каких-либо нагревательных устройств, что существенно упрощает и удешевляет технологию и практически сводит к нулю расходы электроэнергии. Высокие температуры горения обеспечивают полноту превращения исходных элементов в конечные продукты и способствуют испарению примесей, поэтому целевые продукты имеют высокую чистоту. Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса.

Процесс СВС легко управляем. Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, самораспространяющийся высокотемпературный синтез характеризуется такой уникальной особенностью, как существование в течение протекания взаимодействия высокотемпературной твердожидкой среды, допускающей различные типы дополнительных внешних воздействий, посредством которых возможно регулирование структуры и свойств целевых продуктов. Изменяя условия горения (температуру, дав-

ление, соотношение исходных реагентов), можно в широких пределах регулировать химический и фазовый состав получаемых продуктов.

Технология СВС относится к порошковым технологиям, но она принципиально отличается от технологии порошковой металлургии тем, что для осуществления синтеза и (или) спекания в первом случае исходные порошки сжигают, а не нагревают в печи. Процесс СВС идет за счет собственного тепловыделения горения в порошковой смеси, без подвода энергии извне, в простых компактных аппаратах, а не в громоздком высокотемпературном оборудовании. Однако, технология СВС имеет существенные недостатки, главным из которых являются фильтрационные затруднения, связанные с подводом внешнего азота в центральную часть образца, что приводит к неполному азотированию.

Новый способ [1] с применением неорганических азидов, открывает перспективу для синтеза высокочистых нитридов титана, циркония, гафния.

По определению азиды называют соли азотисто-водородной кислоты HN_3 . Большинство неорганических азидов относятся к взрывчатым веществам (ВВ). Особенно ярко выражены взрывчатые свойства у азидов тяжелых металлов. Например: азид свинца PbN_6 используется как штатное инициирующее ВВ. У азидов щелочно-земельных металлов взрывчатые свойства выражены слабее. Эти азиды взрываются достаточно легко, но имеют низкую скорость детонации.

Азиды щелочных металлов, за исключением азиды лития LiN_3 , уже не относятся к взрывчатым веществам, так как не обладают способностью детонировать. Азид аммония NH_4N_3 обладает взрывчатыми свойствами, но они практически не изучены. Поэтому именно взрывчатые свойства неорганических азидов являются ограничивающим фактором с точки зрения использования их для получения азотсодержащих тугоплавких соединений в процессах СВС.

Среди неорганических азидов наибольшее практическое значение имеет азид натрия NaN_3 , который производится в промышленных объемах. Азид натрия негигроскопичен и нелетуч, при термическом разложении образует металлический натрий и вместе с молекулярным азотом имеет большое количество свободного атомарного азота. Похожими свойствами обладает азид калия KN_3 , но из-за большой предрасположенности к гидролизу в водной среде он имеет ограниченное использование в практике. Азид аммония NH_4N_3 занимает особое место в ряду неорганических азидов. Высокое содержание азота и отсутствие в молекуле других элементов, кроме водорода, позволяет использовать его в качестве эффективного азотирующего реагента при получении различных азотсодержащих тугоплавких соединений повышенной степени чистоты.

При разложении NH_4N_3 , объем газообразных продуктов составляет 1148 л/кг. Азид аммония малочувствителен к удару, однако при нагревании легко сублимирует с диссоциацией на NH_3 и HN_3 и последующим самопроизвольным взрывом азотистоводородной кислоты. В результате получается сравнительно низкая температура взрыва, не достаточная для полного разложения аммиака. Наличие в молекулах вышеназванных соединений азидо- группы позволяло предположить возможность более легкого протекания реакции азотирования за счет азота азидогруппы N_3 . Эти предположения основывались на своеобразном характере распада азидогруппы, при котором образуется ряд свободных радикалов и активный азот. Энергия активации реакций этих продуктов с элементами ниже, чем реакций с молекулярным азотом. Было найдено, что такие трудноазотируемые металлы как железо, кобальт и никель взаимодействуют с азидогруппой уже при температурах около 370 К с образованием соответствующих нитридов, причем в значительной степени аморфных.

В 1974 – 1977 годах было проведено изучение возможности синтеза нитридов титана, циркония, гафния, тантала, ниобия, бора в режиме СВС-Аз в системе "Элемент - азид аммония". Чуть позже были сделаны попытки синтеза нитридов кремния, молибдена и нитридов подгруппы железа. Было установлено, что нитриды в данной системе образуются, и азид аммония является азотирующим реагентом. При использовании систем "Элемент- азид" поми-

мо целевого нитрида продукт синтеза содержит щелочной или щелочноземельный металл, весьма опасный, как активная примесь.

Для нейтрализации металла азидов было предложено вводить в исходную систему "Элемент - азид" галоидную соль, в результате чего целевой продукт синтеза содержал бы уже не натрий, а нейтральную галоидную соль, например, NaCl и NaF. При этом температура горения снижается, и синтез проводится в более мягких условиях. Первыми галоидными солями, которые использовались в шихтах СВС-Аз были хлорид аммония NH_4Cl и фторид аммония NH_4F . Было установлено, что использование галоидных солей в исходных шихтах СВС-Аз не менее эффективно, чем самого азидов натрия, за счет активных радикалов, входящих в их состав.

Список использованных источников

1. Амосов, А.П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров. – М.: Машиностроение. – 2007. – 526с.

УДК 621.762

Получение высокоплотной керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния

Студент гр. 104611 Кривуленко Н.В.
Научный руководитель – Жук А.Е.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Реакционно-связанный нитрид кремния (РСНК) наряду с технологическими преимуществами имеет ряд недостатков, которые ограничивают его использование. Технология реакционного спекания в значительной мере уже исчерпана. Не представляется возможным существенно уменьшить пористость РСНК путем варьирования условий азотирования.

Это означает, что прочность и надежность нитридокремниевых материалов, полученных реакционным спеканием, практически достигли своего максимума. В связи с относительно низкими абсолютными значениями прочности РСНК (300-350 МПа) в последние годы предпринимаются усилия для ее повышения путем дополнительной обработки.

Одним из путей в этом направлении является пропитка реакционно-связанного изделия каким-либо веществом и последующая его термообработка. Эффективными добавками, используемыми для пропитки, являются полимеры, в частности, кремнийорганические. Повышению плотности и прочности реакционно-связанной керамики, например, способствует пропитка РСНК циклофенилциклотрисиланом или смешанным полисиланом. Такая керамика представляет собой уже композиционный материал.

Другой способ уменьшения пористости РСНК состоит в проведении дополнительного спекания. Поскольку РСНК – материал пористый и, следовательно, теоретически может быть доуплотнен, предложено уплотнять его путем спекания при высокой температуре, а чтобы уплотнение проходило более легко и быстро – добавлять в исходный материал активаторы, аналогичные тем, что используются при горячем прессовании нитрида кремния. Относительная плотность РСНК перед таким дополнительным спеканием составляет 75-85%, что значительно выше, чем спрессованные образцы из Si_3N_4 , используемые для получения изделий традиционным спеканием, и поэтому уплотнение даже до плотности, близкой к теоретической, сопровождается небольшой усадкой (4-6%) и незначительными искажениями размеров и формы изделий.

Введение уплотняющих добавок в РСНК возможно тремя способами. При первом способе добавка вводится в исходный порошок кремния до реакционного спекания. Во втором