

УДК 666.76.666.9.043.2

## АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ В СИСТЕМАХ $Al - ZrSiO_4 - N_2$ и $Al - SiO_2 - N_2$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

С.М. Фоменко, З.А. Мансуров, М.Т. Бекджанова, Ж. Коркембай, А.Н. Алипбаев

Институт проблем горения, 050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172, [exotherm@yandex.ru](mailto:exotherm@yandex.ru)

### Аннотация

В работе приведены результаты исследований особенностей образования нитридосодержащих композитов в прессованных образцах в системах  $Al - ZrSiO_4 - N_2$  и  $Al - SiO_2 - N_2$  в реакторе высокого давления при различных давлениях азота. В качестве цирконсодержащего сырья использовали цирконовый концентрат Обуховского ГОКа, (СКО, Казахстан), содержащий 97 %  $ZrSiO_4$ . С целью получения композитов с высокими техническими характеристиками и увеличения реакционной способности исследуемых систем СВ-синтез проводили в широком диапазоне соотношения компонентов. Давление азота в реакторе изменялось от 5 до 20 атмосфер. Установлено влияние давления азота на температуру горения, прочность и изменение массы синтезируемого композита. Электронно-микроскопическими исследованиями продуктов СВС и энергодисперсионным элементным анализом установлена армирующую роль стержневидных структур в матрице композита. По результатам рентгенофазового анализа определены основные продукты СВС, которые формируют огнеупорные и механические свойства композитов. Определены условия образования нитридосодержащего композита, матрицу которого составляют оксинитриды алюминия, а армирующими структурными элементами являются нитриды кремния и циркония, а также силициды алюминия. Показано, что алюмотермические системы на основе циркона в процессе СВС в атмосфере азота приводят к получению нитридосодержащих композиционных материалов, обладающих высокими огнеупорными и физико-механическими характеристиками.

**Ключевые слова:** нитриды, давление, концентрат, синтез, азот, композиты

### Введение

В последнее время ведется активная работа по синтезу новых керамических композиционных материалов с высокой, постоянной микротвердостью, которые состоят из двух и более тугоплавких соединений [1]. Эти материалы представляют особый интерес, поскольку обладают ценными свойствами в отношении механической и химической стойкости при высоких температурах.

Основное применение нитриды переходных металлов находят в качестве добавок к специальным сплавам, а так же как материалы для нанесения износостойких покрытий. В инструментальном производстве очень широкое распространение получил способ ионно-плазменного напыления покрытий из  $TiN$  и  $(Zr, Hf)N$  на разнообразный режущий инструмент.  $ZrN$  применяется для нанесения покрытий на электроды свечей зажигания двигателей внутреннего сгорания (ДВС) для

повышения их эксплуатационных характеристик. Пластины из  $TiN$  и  $ZrN$  применяются в ракетной технике для защиты корпусов ракет и космических кораблей [2].

На основе принципов золь-гель- и СВС-технологий ранее разработаны неорганические углеродсодержащие композиты, которые показали уникальные свойства при использовании их в качестве футеровочного материала в индукционных печах [3]. С научной точки зрения представляет интерес возможность синтеза в одну стадию (прямой синтез) многокомпонентных керамических материалов, состоящих как из однофазных соединений (например, карбонитридов, сложных карбидов и нитридов и др.), так и гетерогенных систем на основе нитридов, боридов, карбидов, оксидов металлов и неметаллов [1]. 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.

Важным приемом формирования структуры и геометрической формы нитридной СВС-керамики является использование объемного эффекта реакции, т.е. увеличение массы вещества за счет реакционного захвата азота [4].

В настоящее время исследователи используют различные способы и их комбинации для получения нитридосодержащей керамики, например, обработку токами высокой частоты либо в микроволновых печах [5, 6].

Актуальной проблемой в производстве нитридов и нитридных композитов является упрощение технологических процессов и аппаратов, снижение энергозатрат при их получении. Представляют интерес разработка способов получения нитридов восстановлением и азотированием нанодисперсных оксидов металлов при высоких температурах порядка 1623 – 1773 К. Достаточно хорошо изучены процессы карботермического восстановления, совмещенного с азотированием порошков оксида кремния, конечным продуктом которых является нитрид кремния. Эти процессы также требуют длительной высокотемпературной обработки исходных смесей оксида и углерода при азотировании. В этом плане представляются перспективными процессы металлотермического восстановления наноструктурированных оксидов в азотной атмосфере при высоком давлении в режиме СВС с последующей очисткой нитридов химическими методами: растворением побочных продуктов, промывкой и сушкой нитридов.

Весьма перспективным методом является синтез керамических материалов и изделий при высоких давлениях газа в смеси твердых реагентов, помещенных в газообразную среду и спрессованных в виде конечного изделия в режиме СВС. При участии газа-реагента, например, азота, реакция протекает в режиме фильтрационного горения, подвод азота осуществляется из пор шихты и при необходимости из объема газостата. Процесс образования химических соединений, а также формирование их структуры при получении керамики происходит, как правило, при высоких температурах и давлениях реагирующего или инертного газа с большими скоростями реакций. Такие условия синтеза, близкие к экстремальным, позволяют управлять формированием химического и фазового состава керамики и ее структурой.

В перспективе полученные результаты позволят создать новые технологии покрытия металлов, керамики и изделий из них тугоплавкими, прочными и химически инертными защитными нитридными слоями. Возможность получения ультрадисперсных нитридных порошков и композитов значительно расширит области их применения как антифрикционных и абразивных материалов; диэлектриков в микроэлектронной технике; компонентов керамических деталей и изделий; легирующих добавок в тугоплавкие и жаропрочные сплавы.

## Эксперимент

### *Материалы и оборудование*

Для выполнения экспериментальных работ использовались следующие компоненты: порошок алюминия марки ПА-4, цирконовый концентрат Обуховского ГОКа, (СКО, Казахстан), порошки кремния и циркония, оксид кремния марки ХЧ, природный кварцит, золь кремнезема производства компании «DeguDent GmbH» (Германия), газ азот в баллонах. Дисперсность компонентов составляла менее 90 мкм.

Компоненты взвешивали на электронных весах ВЛЭ-134 и тщательно перемешивались в фарфоровой ступке. Затем добавляли определенное количество кремнезоля, достаточное для приготовления полувлажной смеси с целью изготовления образцов прессованием. Влажность смесей составляла 5 – 10 %.

Для определения теплофизических и прочностных характеристик готовились образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 25 – 30 мм, цилиндры изготавливались прессованием в пресс-форме при давлении около 70 МПа. После формования образцы оставляли на естественную сушку при комнатной температуре в течение 20 – 24 ч, затем выдерживались в сушильном шкафу при температуре 343 – 353 °С в течение 5 часов.

Просушенные образцы помещались в реактор высокого давления (РВД), где в атмосфере азота проводился самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) нитридосодержащих композитов. Контроль и измерение температуры в печи реактора осуществлялись через терморегулятор с

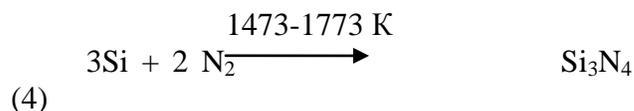
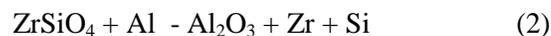
термопарой. Измерение температуры на образцах проводили с помощью оптического пирометра инфракрасного излучения Raytek Raynger 3i (интервал измерений 873 – 3273 К) и термопарным способом. Прочность изделий на сжатие определялась на установке, состоящей из прессы и динамометра, согласно стандартной методике.

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 на исследовательской установке, подробное описание которой сделано в [7].

## Результаты и обсуждение

### Синтез нитридосодержащих композитов на основе циркона и определение закономерностей синтеза в зависимости от давления азота

Изучение закономерностей синтеза нитридосодержащих композитов на основе циркона в зависимости от давления азота проводилось в реакторе высокого давления с предварительным нагревом системы, где при температуре 1100 – 1150 К происходило самовоспламенение образцов. Давление азота варьировалось от 5 до 20 атмосфер. Ниже приведен предположительный механизм химических превращений



Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, % масс.			
	20	25	30	35
Al	20	25	30	35
ZrSiO <sub>4</sub>	70	65	60	55
Zr	10	10	10	10

Проведенные эксперименты показали устойчивое самовоспламенение и прохождение синтеза для всех составов. Внешнее давление азота заметного влияния на температуру начала синтеза не оказало, которая была в пределах 1123 К. Зависимости температуры горения от давления азота системе Al – ZrSiO<sub>4</sub> – Zr – N<sub>2</sub> представлены на рисунке 1. Температура горения очень важная характеристика, влияющая на формирование каркаса и структуры композита.

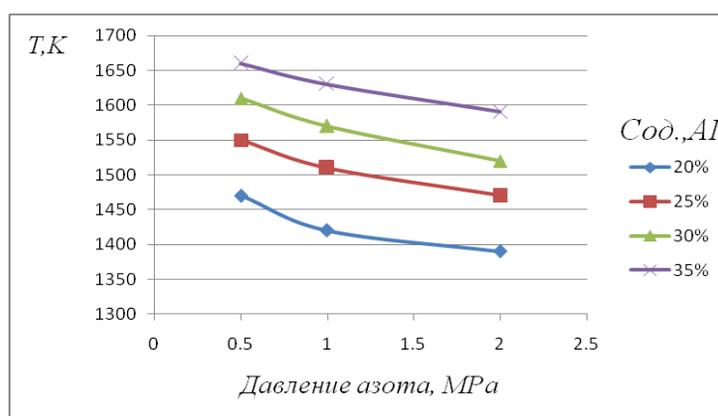


Рис. 1 – Зависимость температуры горения от содержания алюминия и давления азота в системе Al – ZrSiO<sub>4</sub> – Zr – N<sub>2</sub>

С увеличением давления тенденция к снижению температуры характерна для всех

составов. Это обусловлено тем, что основное тепловыделение экзотермических составов

происходит за счет алюмотермического восстановления циркония и кремния. А с увеличением давления теплопроводность газа резко увеличивается, что приводит к увеличению теплопотерь и снижению температуры в системе. С увеличением содержания алюминия температура горения образцов возрастает за счет экзотермической реакции образования нитрида алюминия.

Одним из наиболее важных приемов формирования структуры и морфологии нитридной СВС-керамики является использование объемного эффекта реакции, т.е. увеличение массы образца за счет реакционного захвата азота (рисунок 2).

Наиболее полно этот эффект проявился для составов с меньшим содержанием алюминия в смеси. Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 2.

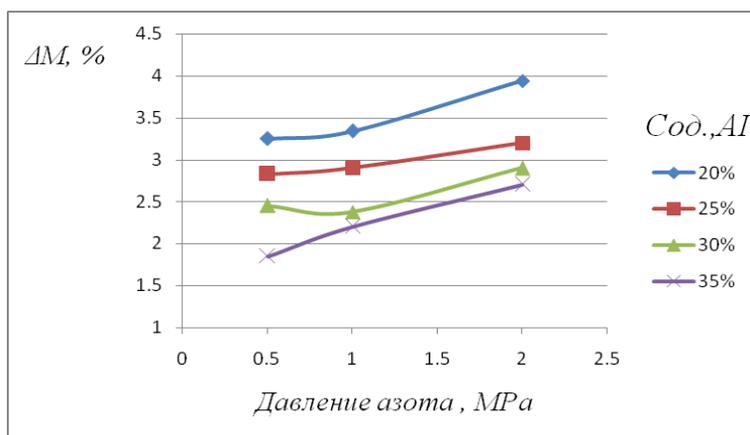


Рис. 2 – Зависимость относительного изменения массы образцов от содержания алюминия и давления азота в системе Al – ZrSiO<sub>4</sub> – Zr – N<sub>2</sub>

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после синтеза

ZrSiO <sub>4</sub> +Al+Zr+N <sub>2</sub>			P (N <sub>2</sub> ), МПа	ZrO <sub>2</sub> - mono, %	ZrSi <sub>2</sub> , %	ZrN, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Al <sub>2,81</sub> O <sub>3,56</sub> N <sub>0,44</sub>	ZrSi-bc rombic	AlN
ZrSiO <sub>4</sub> , %	Al, %	Zr, %								
70	20	10	0,5	26,5	13,8	11,1	48,5	-	-	-
65	25	10		15,1	12,6	12,5	47,7	-	7,3	-
60	30	10		10,6	21,6	12,4	53,5	-	5,6	-
55	35	10		0,5	19	0,6	47,8	23,9	19	-
70	20	10	1,0	19,6	16,2	14,9	49,2	-	-	-
65	25	10		13,7	17,8	10,7	47,8	-	9,1	-
60	30	10		2,7	2,1	4,5	36,3	36,0	18,4	-
55	35	10		2,2	2,0	1,1	28,3	30,2	18,1	7,1
70	20	10	2,0	18,9	13,7	17,3	50,1	-	-	-
65	25	10		15,2	14,5	12,2	57,0	-	1,1	-
60	30	10		3,8	4,1	7,2	29,4	41,9	13,6	-
55	35	10		2,4	3,6	2,1	10,0	49,1	22,2	10,6
-	-	100	5,0	23,8	2,5	55,5	-	-	-	-

Отсутствие элементарного циркония в продуктах синтеза указывает на то, что в процессе алюмотермической реакции в первую очередь восстанавливается цирконий, который

является очень активным и сразу же вступает в реакцию с азотом, образуя нитрид. Причем количество образующихся нитридов уменьшается с увеличением содержания алюминия в

системе. Так как избыток алюминия приводит к полному восстановлению кремния и циркония, которые, взаимодействуя между собой, образуют дисилицид циркония.

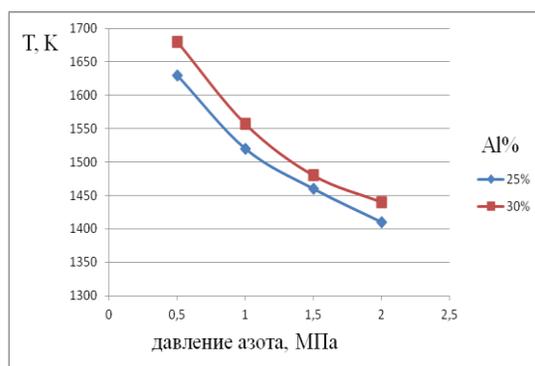
Для исследования возможности получения карбонитридных композитов в состав некоторых опытных образцов вводилось незначительное количество углерода в виде графита. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 3.

Общий вид температурных кривых остался неизменен (рисунок 3 (а, б)), однако температуры горения образцов, содержащих

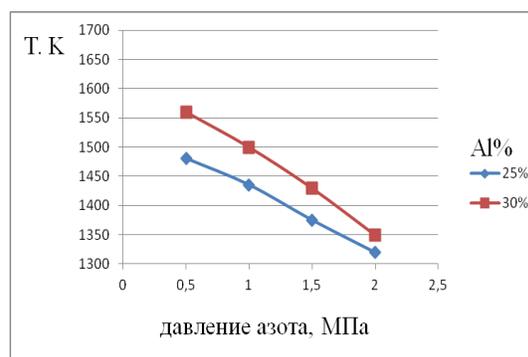
графит несколько выше, чем у образцов без графита.

Таблица 3 – Составы исходных экспериментальных образцов в системе Al – ZrSiO<sub>4</sub>

Компонент	Содержание, % масс.			
Al	25	30	25	30
ZrSiO <sub>4</sub>	65	60	70	65
Zr	5	5	5	5
C	5	5	0	0



а



б

а – 5 % графита, б – 0 % графита

Рис. 3 – Зависимость температуры горения от давления азота в системе Al – ZrSiO<sub>4</sub> с различным содержанием графита

Таким образом, результаты исследований условий синтеза композиционных материалов при повышенных давлениях азота показывают, что продукты синтеза являются преимущественно нитридсодержащими с присутствием тугоплавких оксидов и силицидов.

В ходе исследований были определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсодержащих композитов.

На кубических образцах синтезированных материалов размерами 2x2x2 см определялись пределы прочности на сжатие.

Прочностные характеристики приведены на рисунке 4. С увеличением давления азота и содержания алюминия для всех образцов прочность увеличивается, а вот введение графита способствует уменьшению прочности, за счет образования газообразных соединений углерода, которые приводят к увеличению пористости и разупрочнению композита.

Огнеупорность определялась в печи Таммана по стандартной технологии. Для всех составов огнеупорность составила выше 2043 °С.

Проведены исследования морфологии и микроструктуры композита и ее формирование в зависимости от условий проведения эксперимента и соотношения компонентов.

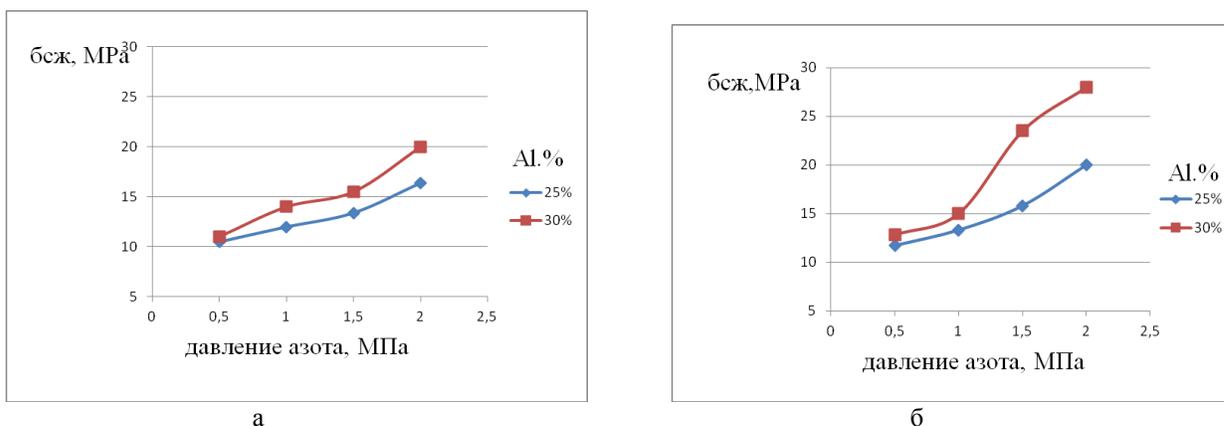
Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа Казахского национального университета имени аль-Фараби.

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов (рисунок 5) показало некоторое морфологическое отличие структуры композита, содержащего графит и без него.

В образцах, содержащих графит, на концах стержней наблюдаются структуры

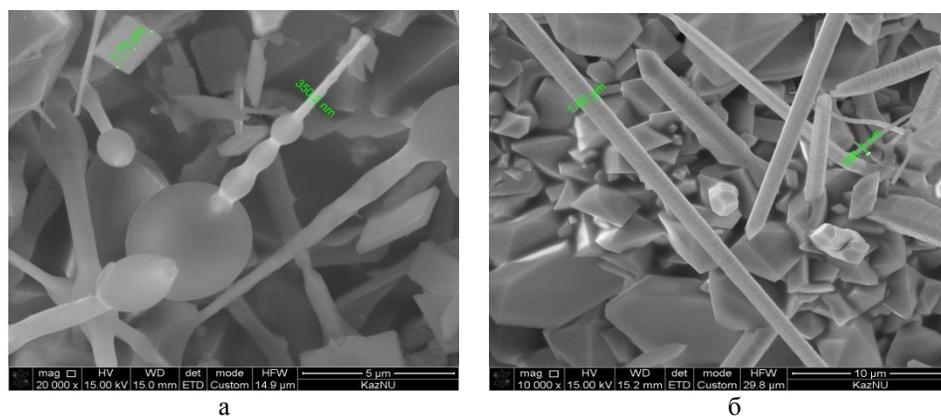
округлой формы, которые имеют более сложный состав, включающий силициды, нитриды и оксиды алюминия и циркония (рисунок 5а).

Округлая форма обычно образуется, если рост кристаллов происходит по механизму «пар – жидкость – кристалл».



а – 5 % графита, б – 0 % графита

Рис. 4 – Зависимости прочности образцов от содержания графита в системе Al – ZrSiO<sub>4</sub>



а – 5 % графита, б – 0 % графита

Рис. 5 – Микроструктура, внешний вид и характерные размеры кристаллов композита с различным содержанием графита

В условиях эксперимента жидкой фазой в системе могут быть алюминий и силициды алюминия, наличие которых показывает элементный анализ

Для определения состава образованных фаз был выполнен энерго-дисперсионный элементный анализ, результаты которого представлены на рисунке 6. Согласно данным элементного анализа стержневидные структуры состоят преимущественно из нитрида циркония (рисунок 6 б).

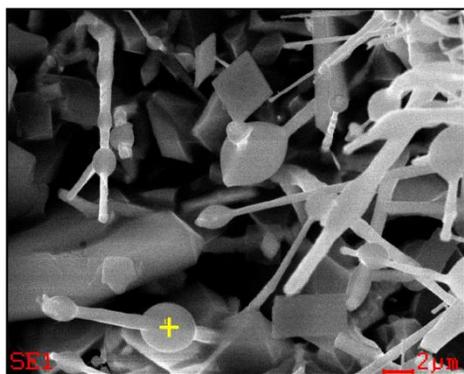
Кубические и ромбовидные кристаллы (рисунок 6в, 6г) представляют собой оксид алюминия в форме корунда.

#### **Синтез нитридсодержащих композитов на основе оксида кремния и определение закономерностей синтеза в зависимости от давления азота**

Исследования условий синтеза нитридсодержащих композитов на основе молотого природного кварцита осуществляли в реакторе высокого давления с предварительным нагревом системы. Давление азота варьировалось от 0 до 1,5 МПа. Для исследования

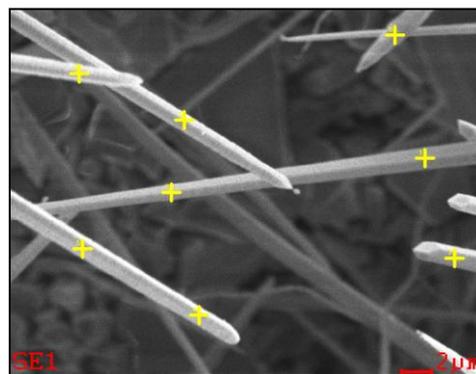
возможности получения карбонитридных композитов в состав некоторых опытных образцов вводилось незначительное количество

углерода в виде графита. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 4.



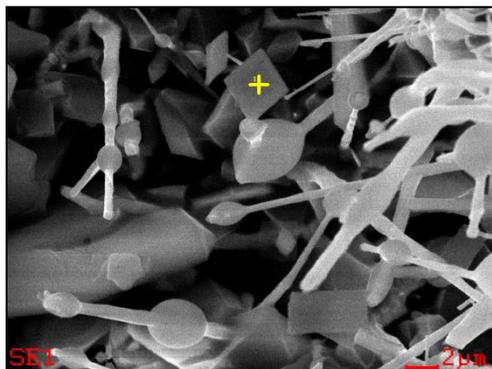
	Wt%	At%
NK	8.99	25.38
OK	13.20	32.63
AlK	2,23	3.27
SiK	5.20	7.32
ZrL	68.79	29.83
CaK	1.59	1.57

а



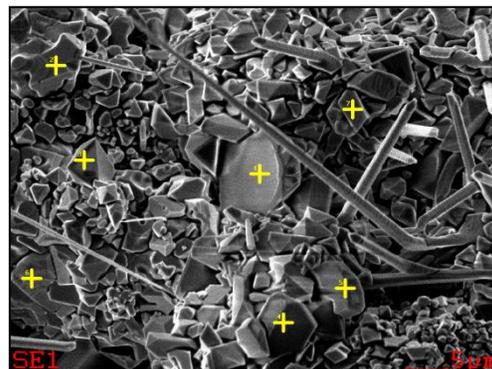
Element	Wt%	At%
NK	4.79	16.83
OK	10.78	33.15
AlK	3.48	6.35
ZrL	80.95	43.66

б



Element	Wt%	At%
OK	34.83	47.40
AlK	65.17	52.60

в



Element	Wt%	At%
OK	43.84	56.83
AlK	56.16	43.17

г

а – округлая форма; б – стержневидная форма;  
в – кубическая форма; г – ромбовидная форма

Рис. 6 – Элементный анализ композитов различной формы

Таблица 4 – Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, %							
	20	25	30	20	25	30	35	
Al	20	25	30	20	25	30	35	
SiO <sub>2</sub>	76	71	66	78	73	68	63	
C	2	2	2	-	-	-	-	
CaF <sub>2</sub>	2	2	2	2	2	2	2	

Проведенные эксперименты со всеми вышеприведенными образцами показали устойчивое самовоспламенение и прохождение синтеза. Соотношение компонентов и внешнее давление азота заметного влияния на

температуру самовоспламенения не оказывает, которая была в пределах 1120 К. Зависимости температуры горения от давления азота системе Al – SiO<sub>2</sub> представлены на рисунке 7.

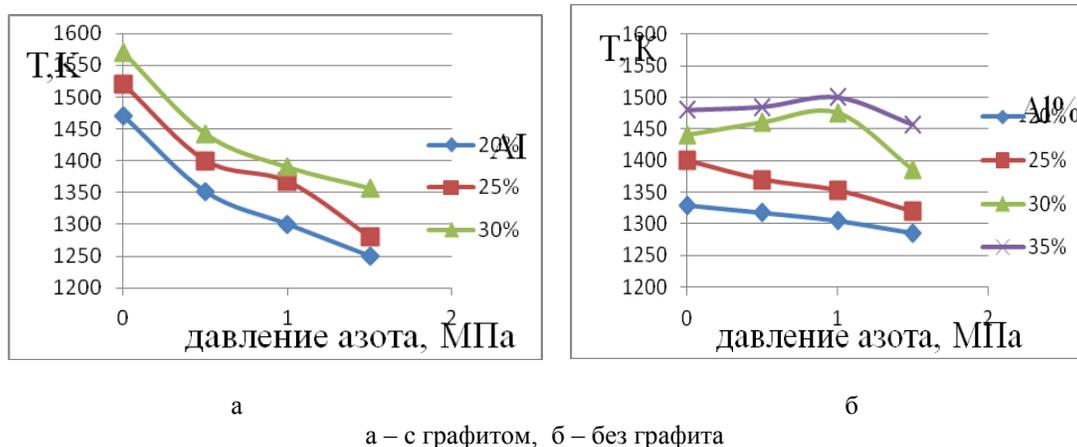
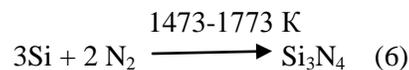


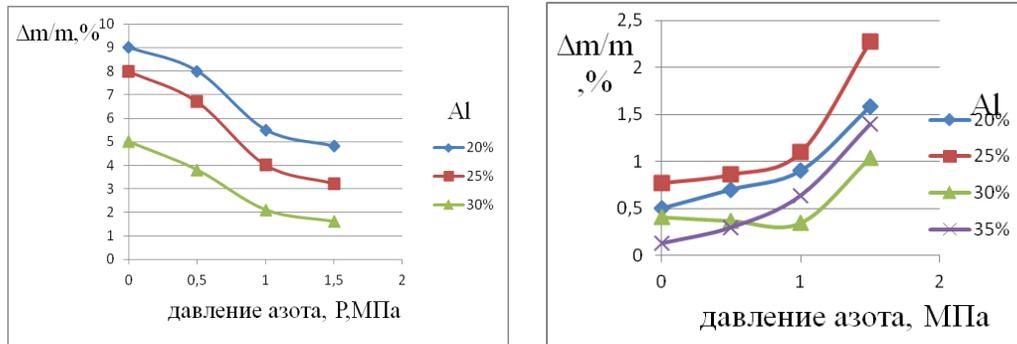
Рис. 7 – Зависимость температуры горения от содержания алюминия и давления азота в системе Al – SiO<sub>2</sub>

Температура горения – очень важная характеристика, влияющая на формирование каркаса и структуры композита. С увеличением давления азота в реакторе, тенденция к снижению температуры характерна для образцов, содержащих в своем составе графит, а для образцов без графита наблюдается небольшой максимум при давлении азота 1,0 МПа, и также дальнейшее снижение температуры горения. Это обусловлено тем, что основное тепловыделение экзотермических составов происходит за счет алюмотермического восстановления кремния. С увеличением давления теплопроводность газа резко увеличивается, что приводит к увеличению теплопотерь и снижению

температуры в системе. При давлении азота 1,5 МПа и более инициировать алюмотермическое горение не удалось. Следует отметить относительно низкие температуры горения для всех образцов, которые находятся в пределах 1470 К и ниже, что оказалось недостаточным для использования объемного эффекта реакции, т.е. увеличения массы образца за счет реакционного захвата азота по реакции:



Изменение относительной массы образцов от содержания алюминия и давления азота показаны на рисунке 8.



а

б

а – с графитом, б – без графита

Рис. 8 – Зависимость относительного изменения массы образцов от содержания алюминия и давления азота в системе Al – SiO<sub>2</sub>

У образцов, содержащих графит, наблюдается даже снижение массы, за счет выгорания графита с образованием газообразных продуктов.

Данные рентгенофазового анализа (таблица 5) указывают на наличие в большом количестве элементарного кремния для всех составов, а образование нитридной фазы в данных условиях практически не происходит.

Таблица 5 – Состав образцов после синтеза в системе Al – SiO<sub>2</sub>, содержащих графит

Содержание Al, %	Давление азота P, МПа	Содержание образованных фаз, %						
		Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub> -Mullite	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>7</sub> N	Si-Al-O-N	AlN
25	0,5	30,8	28,6	27,0	13,6	-	-	-
25	1,0	36,8	22,7	25,1	11,1	4,3	-	-
30	0,5	32,7	14,9	44,4	6,3	-	1,8	-
30	1,0	24,1	28,1	44,1	3,3	-	-	0,5

Наличие элементарного кремния в продуктах синтеза свидетельствует о том, что температуры горения недостаточны для азотирования восстановленного в процессе алюмотермической реакции кремния, и для получения нитридсодержащей керамики необходимо использовать какие-либо энергетические добавки.

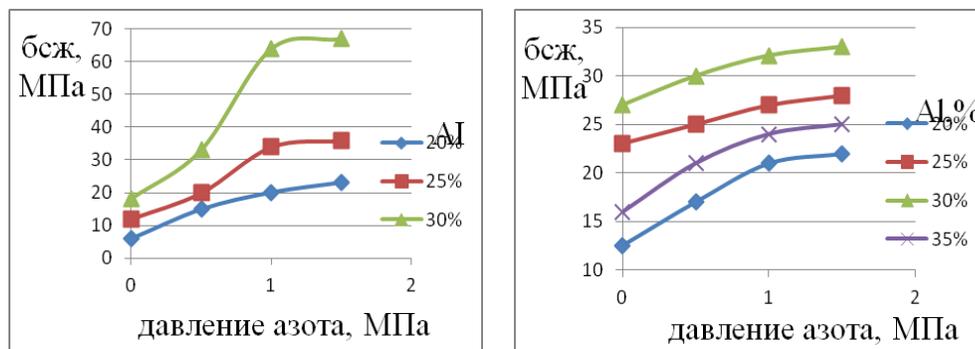
Определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсодержащих композитов на основе оксида кремния, в качестве которого использовался природный кварцит, содержащий SiO<sub>2</sub> не менее 98 %.

Исследованы морфология и микроструктура композита и ее формирование в зависимости от условий проведения эксперимента и соотношения компонентов.

На кубических образцах синтезированных материалов размерами 2x2x2 см определялись пределы прочности на сжатие. Прочностные характеристики приведены на рисунке 9.

С увеличением давления азота до 1,0 МПа для всех образцов, содержащих графит, прочность увеличивается, и дальнейшее увеличение давления существенного влияния на прочность не оказывает. Очевидно, решающим фактором образования нитридов, формирования структуры композита и придания ему прочности является температура синтеза, а она недостаточно велика и лежит в пределах 1370 – 1520 К.

Огнеупорность также определяли в печи Таммана по стандартной технологии. Для всех составов огнеупорность составила около 1923 К.



а

б

а – с графитом, б – без графита

Рис. 9 – Зависимости прочности образцов от давления азота в системе Al – SiO<sub>2</sub>

Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа Казахского национального университета имени аль-Фараби.

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов (рисунок 10) показало некоторое морфологическое различие структуры композита, синтезированного при различных давлениях азота.

Образец, представленный на рисунке 10а, более насыщен игольчатыми, стержневидными наноразмерными кристаллами, что и придает прочность композиту.

По данным энерго-дисперсионного анализа элементные составы синтезированных образцов очень близки между собой и практически не зависят от давления азота (рисунок 11). Игольчатые кристаллы состоят из нитридов кремния и частично силицидов алюминия, именно такой формы кристаллы придают прочность композитам. Матрица композита представлена в основном сложными оксинитридами алюминия.

## Заключение

Эксперименты в реакторе высокого давления с предварительным нагревом образцов показывают устойчивое самовоспламенение и прохождение СВС для алюмотермических составов, содержащих циркон или оксид

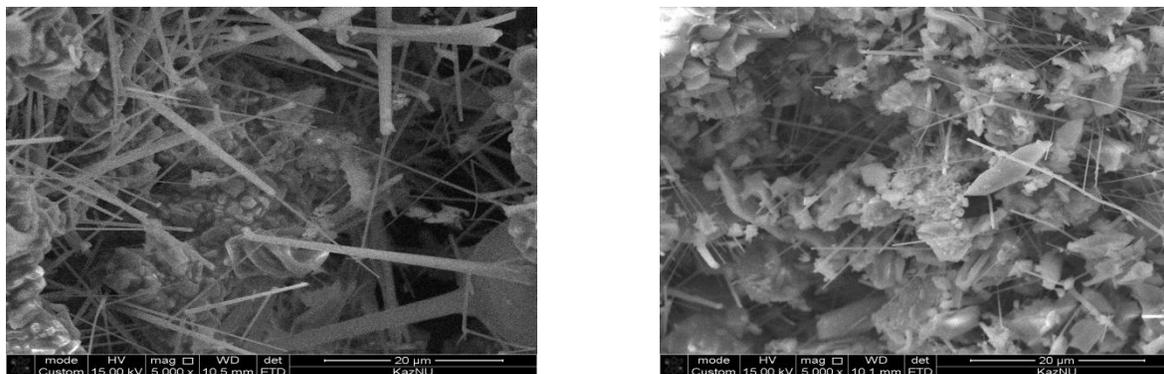
кремния. Внешнее давление азота в реакторе не оказывает заметного влияния на температуру начала синтеза, которая составляет 1113 – 1123 К. Установлено, что повышение давления азота в реакторе приводит к снижению температуры горения экзотермических составов от 1700 К до 1400 К в зависимости от содержания алюминия.

Показано, что алюмотермические системы на основе циркона в процессе СВС в атмосфере азота приводят к получению нитридсодержащих композиционных материалов, обладающих высокими огнеупорными и физико-механическими характеристиками.

Установлено, что наряду с нитридом циркония и оксидом алюминия в составе нитридсодержащего композита в заметном количестве содержатся силицид циркония и оксинитриды алюминия.

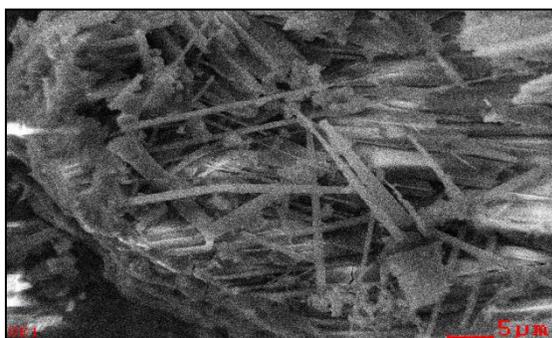
Выполнены электронно-микроскопические исследования продуктов СВС с энергодисперсионным элементным анализом, которые однозначно указывают на армирующую роль стержневидных структур нитрида циркония в оксинитридной матрице композита.

Установлено, что алюмотермическое восстановление оксида кремния в форме природного кварцита в азотной атмосфере при повышенных давлениях приводит к образованию нитридсодержащего композита, матрицу которой составляют оксинитриды алюминия, а армирующими структурными элементами являются нитриды кремния и циркония, а также силициды алюминия.

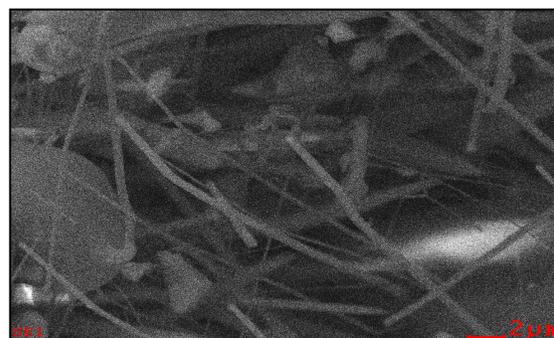


а – давление азота 1,0 МПа, б – давление азота 1,5 МПа

Рис. 10 – Микроструктура и внешний вид композита



Element	Wt%	At%
NK	3.45	5.47
OK	28.63	39.83
AlK	26.63	21.97
SiK	41.30	32.73



Element	Wt%	At%
NK	5.85	9.09
OK	29.82	40.60
AlK	21.90	17.69
SiK	41.16	31.93

а – давление азота 1,0 МПа, б – давление азота 1,5 МПа

Рис. 11 – Элементный анализ композитов на основе оксида кремния

**Литература**

1. Portal.tpu.ru/SHARED/m/...materials/.../Керамические материалы.
2. Боровинская И.П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа. В сборнике Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика, 2001, Черноголовка, С.236-251.
3. Mansurov Z.A., Dilmukhambetov E.E., Ismailov M.B., Fomenko S.M. and Vongai I.M. New Refractory Materials on the SHS Technology // La Chimica e l' Industria. – 2001. - V. 83. - P.1–6.
4. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме

- структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // ФГВ. - 1990. - №1. - С.45-52.
5. Zhenhua Xu; Limin He; Xinghua Zhong; Rende Mu; Shimei He; Xueqiang Cao. Thermal Barrier Coating of Lanthanum-Zirconium-Cerium Composite Oxide Made by Electron Beam-Physical Vapor Deposition. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. - 478, (1-2). - P.168-172.
6. Bodhak S., Bose S., Bandyopadhyay A. TMS 2010 Annual Meeting & Exhibition. - 2010, State Convention Center, Seattle, Washington.
7. Фоменко С.М., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Бекджанова М.Т.

Алюмотермическое горение оксидных систем в условиях высокого давления азота // Труды VII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». – Алматы, 2013. – С.51-55.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК (проект №1070/Ф-ОТ13 «Разработка технологии получения нитридоносодержащих СВС-композитов в установке высокого давления»).

## ALUMINOTHERMIC COMBUSTION IN Al - ZrSiO<sub>4</sub> - N<sub>2</sub> AND Al - SiO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> SYSTEMS AT HIGH NITROGEN PRESSURE

S.M. Fomenko, Zh.A. Mansurov, M.T. Bekjanova, Zh. Korkembay, A.N. Alipbaev

The Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai Batyr Str., Almaty, 050012, Kazakhstan, [exotherm@yandex.ru](mailto:exotherm@yandex.ru)

### Abstract

This paper contains study results of the nitride-containing composites formation in pressed samples of Al – ZrSiO<sub>4</sub> – N<sub>2</sub> and Al – SiO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> systems in the high pressure reactor with various nitrogen pressure values. Zirconium concentrate with 97 % ZrSiO<sub>4</sub> produced by Obukhov Mining and Smelting Plant (North Kazakhstan region, Kazakhstan) has been used as a zirconium-containing feedstock. To obtain composites with good technical properties and to increase reactionary capacity of the studied systems, the SH-synthesis has been carried out considering a wide range of the components ratio. Nitrogen pressure in the reactor varies from 5 to 20 atmospheres.

The effect of the nitrogen pressure on the combustion temperature, durability and change in the synthesized composite mass has been determined. Electron microscopy of the SHS products and energy dispersive element analysis allowed for establishing rachislike structures' reinforcing role in the composite matrix. Performed X-ray phase analysis allowed for identification of the basic SHS products that form both the refractory and mechanical properties of the composite materials. There have also been determined formation conditions of the nitride-containing composites with an aluminum oxynitride matrix, and silicon and zirconium nitrides as well as aluminum silicides used as reinforcing structural elements. Undertaken study has demonstrated that the zircon based aluminothermic systems in the SHS process using the nitrogen atmosphere lead to production of the nitride-containing composite materials with high refractory and physical and mechanical properties.

## ЖОҒАРҒЫ АЗОТ ҚЫСЫМДАҒЫ AL-ZrSiO<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> ЖӘНЕ AL-SiO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> ЖҮЙЕСІНІҢ АЛЮМОТЕРМИЯЛЫҚ ЖАНУЫ

С.М. Фоменко, З.А. Мансуров, М.Т. Бекджанова, Ж. Көркембай, А.Н. Алипбаев

Жану мәселелері институты, 050012, Алматы қ., Бөгенбай батыр к-сі., 172

e-mail: [exotherm@yandex.ru](mailto:exotherm@yandex.ru)

### Аннотация

Мақалада жоғарғы қысымды реакторда әртүрлі азот қысымында болатын, AL-ZrSiO<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> және AL-SiO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> жүйесінде пресстелген үлгілердегі, құрамында нитрид бар композиттердің пайда болу ерекшеліктерінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Мөлшері 97 % ZrSiO<sub>4</sub> – ті құрайтын Обухов ГОКа цирконий концентраты цирконий құрамды шикізаттың сапасы ретінде қолданылды. Кең аумақта компоненттердің қатынасында композиттерді жоғарғы техникалық сипаттамада алу мақсатында және олардың реакцияға қабілеттілігінің зерттелу жүйесіне өздігінен таралатын жоғары температурадағы синтез (ӨЖС) әдісі жүргізілді. Реактордағы азоттың қысымы 5 тен 20 ға дейінгі атмосфера аралықта өзгерді. Синтезделген композит массасының өзгеруі мен беріктілігіне, және жану температурасына азот қысымының әсері көрсетілді. Композит матрицасында стерженді көрінетін құрылымның армирлеуші қызметі ӨЖС өнімдерін электронды микроскоппен және энергиялық дисперсті элементтік талдау әдістерінің көмегімен жасалынды. Композиттердің механикалық және отқа төзімділік қасиетін көрсететін ӨЖС – нің негізгі өнімдерінің нәтижесі Рентген фазалық талдау әдісімен анықталды. Құрамында алюминидің оксид нитрид және кремний нитрид мен алюминий силицид бар матрицаны құрайтын нитрид құрамды композиттің пайда болу жағдайы көрсетілді. ӨЖС үрдісінде цирконға негізделген алюмотермиялық жүйе физико-механикалық сипаттамалар мен оғары отқа төзімді қасиетке ие болатын құрамында нитрид бар композициялық материалдарды алуға мүмкіндік береді.